



UNIVERSIDADE D
COIMBRA

Maria João Gaspar Casimiro

DETERMINAÇÃO DE CRÓMIO EM ÁGUAS NA
REGIÃO DE ALCANENA

Dissertação no âmbito do Mestrado em Segurança Alimentar
orientada pelo Professor Doutor André Monteiro Pais Teixeira
Pereira e coorientada pela Professora Doutora Angelina
Lopes Simões Pena apresentada à Faculdade de
Farmácia da Universidade de Coimbra.

Fevereiro de 2023



UNIVERSIDADE D
COIMBRA

Maria João Gaspar Casimiro

**DETERMINAÇÃO DE CRÓMIO EM ÁGUAS NA
REGIÃO DE ALCANENA**

Dissertação no âmbito do Mestrado em Segurança Alimentar orientada pelo Professor Doutor André Monteiro Pais Teixeira Pereira e coorientada pela Professora Doutora Angelina Lopes Simões Pena apresentada à Faculdade de Farmácia da Universidade de Coimbra.

Fevereiro de 2023

Agradecimentos

Em primeiro lugar, quero agradecer ao meu orientador, Professor Doutor André Monteiro Pais Teixeira Pereira, e à minha coorientadora Professora Doutora Angelina Lopes Simões Pena por toda a disponibilidade e orientação concedida na escrita desta dissertação.

À Faculdade de Farmácia da Universidade de Coimbra pelo acolhimento, oportunidades e conhecimentos transmitidos ao longo destes anos.

Aos amigos que Coimbra me trouxe e aos que se mantiveram comigo desde a infância pelo apoio neste processo de aprendizagem, pela amizade e pelos momentos que partilhámos, a vossa presença foi fundamental neste percurso académico.

À minha família por todo o apoio, preocupação e carinho partilhados.

Por último, mas não menos importante, aos meus pais e ao meu irmão, por todo o apoio incondicional e toda a paciência e por me terem proporcionado esta oportunidade. Vocês são a razão e os grandes responsáveis pela realização desta etapa na minha vida e por me terem tornado na pessoa que sou hoje.

A todos vós, o meu sincero obrigada!

Índice Geral

Agradecimentos	2
Índice Geral.....	3
Índice de Tabelas.....	4
Índice de Figuras.....	5
Resumo.....	6
Abstract.....	7
Objetivos.....	8
Lista de Siglas, Acrónimos e Abreviaturas	9
Parte I - Revisão Bibliográfica.....	10
I.1 - Introdução teórica	10
I.2 - Metais pesados.....	11
I.3 - Caracterização.....	13
I.3.1 - Produção de crómio	13
I.3.2 - Absorção e distribuição no corpo humano.....	14
I.3.3 - Papel do crómio no metabolismo humano.....	15
I.3.4 - Cr (III)	16
I.3.5 - Cr (VI).....	17
I.4 - Origem antropogénica do crómio.....	18
I.5 - Contaminação ambiental e do meio aquático	19
I.6 - Indústria de curtumes	21
I.6.1 - Processo de curtumes	21
I.6.2 - Tratamento de efluentes.....	22
I.7 - Região de Alcanena.....	23
I.8 - Legislação	24
I.8.1 - Legislação em Portugal.....	25
I.8.2 - Legislação do resto do Mundo.....	25
I.9 - Metodologias analíticas	26
I.9.1 - Absorção atómica em forno de grafite (GFAAS)	26
I.9.2 - Comparação entre metodologias	28
I.10 - Ocorrência de crómio nas águas Portuguesas e do Mundo	29
I.10.1 - Mundialmente.....	29
I.10.2 - Outros concelhos portugueses.....	30
I.10.3 - Concelho de Alcanena e distrito de Santarém.....	31
I.11 - Toxicidade e o efeito ambiental	33
Parte II - Parte Experimental.....	36
2.1 - Materiais e Métodos	36
2.1.1 - Amostragem.....	36
2.1.1.1 - Estações do ano	36
2.1.1.2 - Locais de recolha	36
2.1.1.3 - Horários de recolha.....	37
2.1.1.4 - Caudal do rio	38
2.1.2 - Análise das amostras.....	38
2.2 - Resultados e discussão.....	39
2.3 - Conclusão	44
Bibliografia	45

Índice de Tabelas

Tabela 1 – Parâmetros dos metais pesados.....	12
Tabela 2 – VLE de crómio total e hexavalente em águas residuais, após descargas das ETARs.....	25
Tabela 3 – Valores de Cr total e Cr (VI) em vários países do Mundo.....	25
Tabela 4 – Métodos de deteção de crómio nas águas.....	28
Tabela 5 – Exemplos de contaminação por crómio pelo Mundo.....	29
Tabela 6 – Valores de crómio as águas de alguns concelhos de Portugal.....	31
Tabela 7 – Valores de crómio obtidos pela AQUANENA nos anos 2020 e 2021.....	32
Tabela 8 – Horário das recolhas das amostras.....	37
Tabela 9 – Caudal do rio Alviela no dia das recolhas.....	38
Tabela 10 – Valores de Cr obtidos nas amostras do Rio Alviela e da Ribeira de Alcanena.....	39

Índice de Figuras

Figura 1 – Metais pesados na Tabela Periódica ⁵	11
Figura 2 – Espectrofotómetro de absorção atómica (Marca Perkin Elmer e Modelo AAnalyst 800) ⁵⁰	27
Figura 3 – Interior do Espetrómetro de absorção atómica com forno de grafite ⁵²	27
Figura 4 – Pontos de recolha das amostras	37
Figura 5 – Valores de Cr por local obtidos nas recolhas no Rio Alviela e Ribeira de Alcanena	40
Figura 6 – Valores de crómio total no rio Alviela antes e após descarga da ETAR	41
Figura 7 – Valores de crómio na ribeira de Alcanena antes e depois da ETAR	41
Figura 8 – Valores de Cr total por data de recolha	42
Figura 9 – Valores de Cr total por caudal	42
Figura 10 – Correlação entre os vários fatores em causa na altura da colheita	43

Resumo

A contaminação ambiental pelas indústrias é um dos maiores problemas da atualidade. Várias indústrias de curtumes contaminam os rios com crómio, que é um dos produtos que estas utilizam.

O crómio é um metal pesado com vários estados de oxidação que vão diferir o seu nível de toxicidade. São utilizados vários métodos para o eliminar do ambiente para reduzir a contaminação causada.

A deteção de crómio nas águas pode ser feita por diversos métodos, sendo um dos mais eficientes a absorção atómica em forno de grafite.

Na região de Alcanena, em Portugal, existe uma vasta indústria de curtumes que contém 60 empresas com o volume de negócios capaz de atingir os 280 milhões de euros. No entanto, devido às implicações ambientais causadas por estas indústrias, ao longo desta dissertação irei abordar a contaminação causada por estas ao longo do Rio Alviela e da Ribeira de Alcanena.

Foi feita a determinação de crómio desde a nascente até a jusante do rio Alviela e na ribeira de Alcanena, antes e após a ETAR efetuar a sua descarga. As diferenças causadas pelo caudal e pela data de recolha foram também analisadas. As amostras recolhidas com concentrações significativamente mais elevadas que as restantes pertencem à recolha feita na ribeira de Alcanena após a descarga da ETAR, o que demonstra a sua influência na contaminação das águas. Nenhum dos valores obtidos ultrapassou o valor limite de emissão de crómio nas descargas de águas (2000 µg/L). Porém, o ponto após a descarga da ETAR obteve concentrações de valores superiores ao permitido nas águas de consumo humano (50 µg/L).

Palavras-chave: Crómio, Toxicidade, Contaminação, Absorção atómica em forno de grafite, Alcanena, Curtumes, ETAR.

Abstract

Environmental contamination by industries is one of the biggest problems nowadays. Several tanning industries contaminate the rivers with chromium, which is one of the products used.

Chromium is a heavy metal with various oxidation states that will differ in their level of toxicity. Various methods are used to dispose of it from the environment and to reduce the contamination caused.

The detection of chromium in water can be done by several methods, one of the most efficient being atomic absorption in a graphite furnace.

In the Alcanena region, in Portugal, there is a vast tanning industry that contains 60 companies with a turnover capable of reaching 280 million euros. However, due to the environmental implications caused by these industries, throughout this dissertation I will address the contamination caused by them along the Alviela River and the Alcanena stream.

The determination of chromium was carried out from the source to the downstream of the Alviela river and on the Alcanena stream, before and after the ETAR performed its discharge. Differences caused by flow rate and collection date were also analysed. The samples collected with significantly higher concentrations than the rest belong to the collection made in the Alcanena stream after the discharge from the ETAR, which demonstrates its influence on the contamination of the waters. None of the values obtained exceeded the limit value for chromium emission in water discharges (2000 µg/L). However, the point after discharge from the ETAR obtained concentrations of values higher than those allowed in water for human consumption (50 µg/L).

Keywords: Chromium, Toxicity, Contamination, Atomic absorption in a graphite furnace, Alcanena, Curtumes, ETAR.

Objetivos

O objetivo deste projeto foi recolher água na região de Alcanena ao longo do curso do rio Alviela avaliando a contaminação por crómio, nomeadamente com origem na ETAR de Alcanena que serve várias empresas de curtumes localizadas na região.

Lista de Siglas, Acrónimos e Abreviaturas

AUSTRA – Associação de Utilizadores do Sistema de Tratamento de Águas Residuais de Alcanena

Cr – Crómio

Cr (III) – Crómio trivalente/cromato

Cr (VI) – Crómio hexavalente

EFSA – Autoridade Europeia para a Segurança Alimentar

EROs – Espécies reativas de oxigênio

ETAR – Estação de tratamento de águas residuais

GF-AAS – Absorção atómica em forno de grafite

GTF – Fator de tolerância à glicose

LOD – Limite de deteção

LOQ – Limite de quantificação

Mn – Manganês

Mo – Molibdénio

PTEs – Elementos potencialmente tóxicos

VLE – Valores limite de emissão

Parte I - Revisão Bibliográfica

I.1 - Introdução teórica

Os seres humanos e a vida selvagem estão expostos a uma série de stressores químicos, físicos e biológicos que surgem em grande parte da atividade antropogénica, mas também de fontes naturais. Para além disso, as alterações climáticas podem potenciar estes efeitos tóxicos.¹

A geração atual tem exercido numerosos esforços na tentativa de remediar e minimizar os poluentes tradicionais no meio ambiente, contudo é preciso ter em consideração outros contaminantes ambientais emergentes. Estes incluem compostos perfluorados, nanomateriais, produtos farmacêuticos, drogas ilícitas, antibacterianos, hormonas, retardadores de chama, subprodutos de desinfecção, adoçantes artificiais, entre outros. As águas residuais e efluentes são uma das principais fontes destes contaminantes, visto que a sua presença é uma constante na composição de produtos de uso regular em habitações, desde produtos domésticos, alimentares, farmacêuticos, entre outros. Por norma, após a utilização humana, estes produtos químicos são descartados nas águas residuais, sendo sujeitos a um tratamento responsável pela sua remoção. Caso não seja eficaz, os mesmos acabarão por entrar nos rios e fontes de água potável.

O escoamento superficial e o escoamento agrícola também são exemplos responsáveis pela sua entrada no meio ambiente. Além disso, muitos desses contaminantes podem transformar-se no meio ambiente, a partir de processos como degradação microbiana, fotólise e hidrólise, como também podem reagir com desinfetantes na água potável ou no tratamento de efluentes para formar subprodutos de desinfecção. As questões que envolvem esses contaminantes emergentes incluem ocorrência generalizada, bioacumulação, persistência e toxicidade. As alterações climáticas poderão ter influência nesta temática. Por exemplo, em períodos de seca existem casos de contaminantes que são concentrados nos rios, podendo causar a ressuspensão de alguns durante as enchentes.²

Na atualidade, a vasta diversidade de indústrias é uma das principais causas pelo aumento da quantidade de produtos tóxicos presentes no meio ambiente. Estes produtos tóxicos podem contaminar águas subterrâneas e superficiais, como também o solo, tornando a produção agrícola e as fontes de água potáveis não viáveis para consumo. Um problema crucial é a presença e utilização de metais pesados, nomeadamente o crómio.²

Esta dissertação tem como objetivo avaliar o comportamento deste metal. Sendo a indústria de curtumes umas das maiores utilizadoras de crómio, foi selecionado como objeto de estudo um dos locais em Portugal com maior concentração deste tipo de indústria³, o Rio Alviela, junto a Alcanena.

1.2 - Metais pesados

Metais pesados são elementos que possuem uma alta densidade (acima de 5g/cm^3) e pertencem maioritariamente ao grupo de transição da tabela periódica, mas também aos não metais e metalóides, como estão indicados na tabela periódica da Figura I.⁴

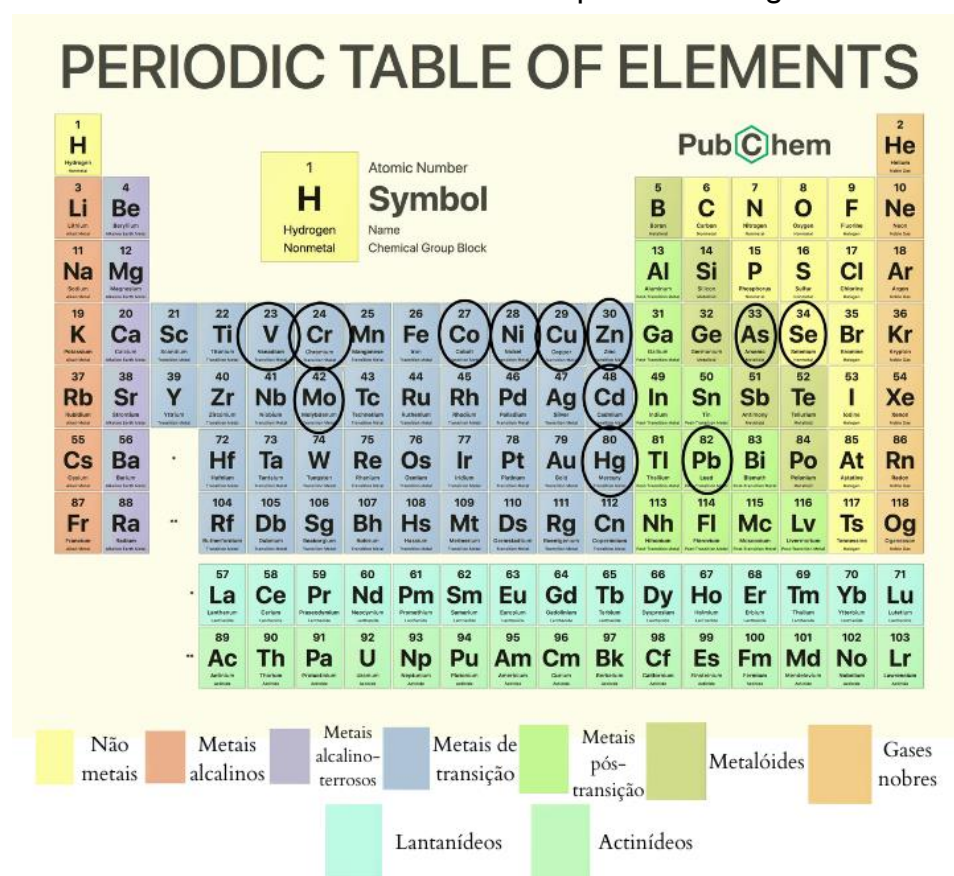


Figura I – Metais pesados na Tabela Periódica.⁵

Estes são elementos naturais da crosta terrestre, que, após serem libertados desta, persistem no ambiente por muito tempo por não ocorrer degradação. A contaminação por metais pesados no ambiente tornou-se um dos maiores problemas ambientais da atualidade por exercerem efeitos tóxicos sobre os microrganismos, plantas, animais e humanos, sendo uma grande preocupação para o futuro.⁴

Os metais pesados, assim como os metalóides, podem ser absorvidos pelos constituintes do solo, sejam estes orgânicos ou inorgânicos. A mobilidade e biodisponibilidade de metais no ambiente podem causar implicações tanto para a disponibilidade de

micronutrientes como para a potencial toxicidade dos organismos terrestres e aquáticos.⁶ No entanto, a sua capacidade tóxica, assim como a concentração necessária para criar tal toxicidade, difere consoante o metal pesado presente. Os principais elementos considerados metais pesados estão listados na Tabela I.

Tabela I – Parâmetros dos metais pesados

Metais pesados ^{5;7}	Símbolo	Número atômico	Série química	Massa atômica	Densidade	Estados de oxidação
Arsénio ^{8;9}	As	33	Metalóide	74,92 u	5727 kg/cm ³	+5, +3, -3
Cádmio ^{10;11}	Cd	48	Metal de transição	112,4 u	8650 kg/m ³	+2
Cobalto ¹²	Co	27	Metal de transição	58,93 u	8900 kg/m ³	+2, +3
Crómio ¹³	Cr	24	Metal de transição	51,9961 u	7200 kg/m ³	+6, +5, +4, +3, +2,
Cobre ¹⁴	Cu	29	Metal de transição	63,54 u	8920 kg/m ³	+1, +2, +3, +4
Mercúrio ¹⁵	Hg	80	Metal de transição	200,5 u	13579 kg/m ³	+2, +1
Molibdénio ¹⁶	Mo	42	Metal de transição	95,96 u	10280 kg/m ³	+6, +5, +4, +3, +2, +1, -1, -2
Níquel ^{17;18}	Ni	28	Metal de transição	58,7 u	8908 kg/m ³	+4, +3, +2, +1, -1
Chumbo ¹⁹	Pb	82	Metal pós-transição	207,2 u	11340 kg/m ³	+4, +2
Selénio ^{20;21}	Se	34	Não metal	78 u	4790 kg/m ³	+6, +4, +2, +1, -2
Vanádio ²²	V	23	Metal de transição	50,94 u	6110 kg/m ³	+5, +4, +3, +2, +1, -1
Zinco ²³	Zn	30	Metal de transição	65,4 u	7140 kg/m ³	+2, +1

Alguns são referidos como micronutrientes, isto é, em pequenas quantidades são necessários aos diferentes organismos, mas, quando as suas concentrações ultrapassam um determinado limite, estes produzem efeitos adversos.⁴ Micronutrientes necessários para plantas são o Cu, o Mo e o Zn, enquanto o Co, o Cr, o Se e o V são considerados essenciais para a vida animal. No solo, especialmente em solos florestais, pode haver deficiência de micronutrientes, no entanto, muitos dos metais de transição, incluindo todos os micronutrientes, podem atingir níveis no solo que são tóxicos para as plantas e assim podendo intoxicar animais e humanos. Para alguns dos elementos mais tóxicos como o Hg, o Cd e o Pb, não é conhecida nenhuma função biológica, e os quais são particularmente tóxicos para os

organismos do solo, animais e humanos. O Cu, o Ni, o Co e, em menor grau, o Zn são particularmente tóxicos para as plantas (fitotóxicos). Quando presentes nas águas superficiais, os metais podem causar problemas de toxicidade aos organismos aquáticos.²⁴

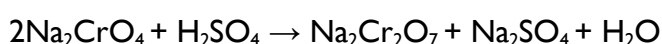
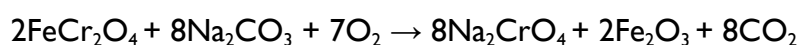
1.3 - Caracterização

O crómio é um décimo terceiro elemento mais comum na crosta terrestre.⁷ É um metal que apresenta vários estados de oxidação que diferem na sua toxicidade, nos seus efeitos fisiológicos e se estes são naturais ou produzidos industrialmente. É um metal de transição cinza-aço, brilhante, duro e quebradiço que é altamente valorizado pela sua resistência à corrosão e estética polida.²⁵ Os compostos mais frequentemente encontrados nos sistemas biológicos são o Cr (III) e o Cr (VI). O Cr (III) é um oligoelemento essencial para os mamíferos que apresenta baixa solubilidade em água e desempenha um papel no metabolismo da glicose, de algumas proteínas e de certos lípidos, principalmente o colesterol. Por sua vez o Cr (VI), maioritariamente produzido a nível industrial, é conhecido pelo seu alto potencial de oxidação e facilidade de penetração nas membranas biológicas, sendo considerado um material tóxico, carcinogénico e capaz de provocar um impacto adverso nos pulmões, rins e fígado, assim como causar ulcerações na pele.^{26;27;28;29;30;31}

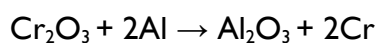
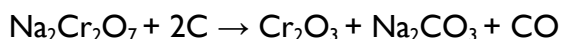
1.3.1 - Produção de crómio

Os dois principais produtos da refinação do crómio são o ferrocrómio e o crómio metálico. Estes produtos devem-se a processos de fundição de minério bastante diferentes. Na produção de ferrocrómio, o minério de cromita (FeCr_2O_4) tem de ser reduzido em fornos elétricos a arco de grande escala ou em fundidoras menores com alumínio ou silício numa reação aluminotérmica. Durante o fabrico de crómio puro, o ferro deve ser separado do crómio num processo de torrefação e lixiviação em duas etapas. O minério de cromita é aquecido com uma mistura de carbonato de cálcio e carbonato de sódio na presença de ar. Nestas condições, o crómio é oxidado na forma hexavalente (Cr(VI)), enquanto o ferro forma o Fe_2O_3 estável. O passo seguinte de lixiviação a temperaturas mais elevadas dissolve os cromatos deixando para trás o óxido de ferro insolúvel.

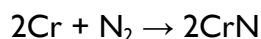
O cromato é então convertido pelo ácido sulfúrico no dicromato.



O dicromato é subsequentemente convertido no óxido de Cr (III) por redução com carbono e então reduzido em uma reação aluminotérmica a crómio.



À temperatura ambiente, o Cr é resistente ao ataque atmosférico. Por esta razão o Cr é amplamente utilizado para proteger outros metais mais reativos. O crómio torna-se suscetível ao ataque apenas em altas temperaturas quando reage com muitos não-metais para frequentemente dar produtos intersticiais e não estequiométricos. Por exemplo, nitreto de crómio (III) pode ser preparado por combinação direta de crómio e nitrogênio a 800°C, e o hidreto de crómio (CrH_x ; $x = 1-2$) também foi produzido pela exposição de filmes de crómio ao hidrogênio sob alta pressão e temperatura. O átomo de crómio é muito pequeno para permitir a inserção imediata de carbono na sua rede, e o seu carboneto é, conseqüentemente, mais reativo que os dos seus antecessores.



O crómio reage mais prontamente com ácidos, embora a sua reatividade dependa da sua pureza e possa facilmente tornar-se passivo. Dissolve-se facilmente em ácido clorídrico (HCl) diluído. Se for muito puro, resistirá ao ácido sulfúrico (H_2SO_4) diluído. Ácido nítrico (HNO_3) diluído ou concentrado, bem como água régia, tornar-lhe-á passivo, mas as razões para isso não são bem compreendidas. Na presença de agentes oxidantes como o nitrato de potássio (KNO_3) ou o clorato de potássio (KClO_3), os derretimentos alcalinos atacam rapidamente o crómio produzindo cromato (CrO_4^{2-}).

A produção de ligas metálicas compreende cerca de 85% do uso total de Cr. O restante é usado nas indústrias química, refratária e de fundição. O efeito de fortalecimento da formação de carbonetos metálicos estáveis nos contornos de grão e o forte aumento na resistência à corrosão tornaram o Cr um importante material de liga para o aço.²⁵

1.3.2 - Absorção e distribuição no corpo humano

No caso de um homem de 70 kg, a quantidade total de Cr presente é de 1,8 mg. Este valor é semelhante ao do manganês (Mn) que é 12 mg e ao do molibdênio (Mo) que é 9,3 mg, ambos elementos essenciais para a espécie humana. Os valores das suas concentrações séricas no sangue também são bastantes próximas, sendo o Mn de 0,5 a 1 $\mu\text{g/L}$, o Mo de 0,1 a 0,5 $\mu\text{g/L}$, e o Cr de 0,1 a 0,2 $\mu\text{g/L}$. Nas concentrações hepáticas o Cr é novamente o elemento em menor concentração o que demonstra que as suas concentrações teciduais sejam as mais

baixas do três. A quantidade total e as concentrações hepáticas e sanguíneas do Cr são semelhantes às do colbato, que é um metal essencial como parte do cofator da vitamina B12, que é necessário em apenas duas reações enzimáticas em humanos.³²

As concentrações de todos esses elementos são pouco significativas, pelo que não é imediato determinar um ponto de deficiência dos mesmos e quais as suas consequências em humanos. Todos eles têm efeitos tóxicos em concentrações elevadas, porém o intervalo de concentrações de Cr e Mo até que os mesmos apresentem sinais de toxicidade é superior ao intervalo de concentração de Mn, ou seja, a concentração de Mn necessária para causar efeito tóxico será menor do que nos casos de Cr e Mo.³²

Quando presente em níveis demasiado elevados, o Cr hexavalente pode causar danos nos órgãos humanos, incluindo nos rins e no fígado, além de poder causar dermatites e úlceras gastrointestinais.³³ Estudos apontam para que após a ingestão oral de Cr (VI) apenas aproximadamente 7% é dado como absorvido. Já dentro do corpo este é majoritariamente reduzido a Cr (III) em ambientes de baixo pH, como é o caso do estômago, onde as taxas de redução são mais rápidas. O crómio trivalente é depois absorvido por pinocitose e difusão passiva, enquanto que o crómio hexavalente que não foi reduzido fora da célula entra ativamente nas células por meio de transportadores de aniões (sulfato/fosfato) devido à sua similaridade estrutural. Após entrar nas células, o Cr (VI) é reduzido a Cr (III) após a ligação à glutathione ou ao ascorbato.³⁴ O fluido gástrico fornece uma barreira para o Cr (VI) ingerido, pois a sua capacidade de redução serve como uma fonte potencial de toxicocinética não linear. A eficiência da redução de Cr (VI) é dependente da sua concentração, se esta for baixa a redução é mais rápida e eficiente enquanto quando as concentrações são mais altas a eficiência e a velocidade de redução diminuem.³⁴

Os estudos epidemiológicos realizados são limitados e insuficientes para estabelecer os riscos carcinogénicos da ingestão de Cr (VI) em humanos. No entanto, o consumo de Cr (VI) através da água potável produziu efeitos carcinogénicos claros em ambos os sexos de murganhos e ratos, e tem um potencial firmemente estabelecido para causar cancro respiratório em humanos.³⁵

1.3.3 - Papel do crómio no metabolismo humano

Após significativas investigações bioquímicas destinadas a entender o papel do crómio no metabolismo dos hidratos de carbono e lípidos foi possível retirar algumas conclusões, entre elas:

1. No material biológico o crómio apresenta-se no estado trivalente (Cr (III));
2. Associação de baixos valores de Cr com tolerância diminuída à glicose em ratos e macacos;
3. Constatação de síndrome do tipo diabetes em ratos com deficiência de crómio, num ambiente controlado;
4. O crómio aumenta as taxas de sobrevivência e crescimento de roedores e prolonga a sobrevivência de ratos velhos;
5. O crómio estimula a resposta da insulina num curto intervalo de tempo, sugerindo uma interação com o hormônio e/ou seu recetor;
6. Em relação aos humanos, existem estados de baixa concentração de crómio e a suplementação de crómio demonstrou melhorar ou normalizar a tolerância à glicose prejudicada apenas de alguns diabéticos, idosos e crianças desnutridas, mas não de outros;
7. Estados de baixa concentração de crómio não constituem a única causa de comprometimento da tolerância à glicose.³²

Trinta anos após esta revisão inicial, em que o maior desafio destacado era a necessidade de desenvolver um método otimizado para determinar a deficiência do crómio, foi concluído que as medições absolutas previamente medidas eram muito altas. Atualmente, tal como acontece com outros elementos, o crómio na circulação não está em equilíbrio com as concentrações teciduais e a falta de biomarcadores robustos para o determinar continua a ser um problema presente na pesquisa de oligoelementos, não apenas para o crómio.³²

A visão de nutricionistas de considerar o crómio como um nutriente essencial foi novamente revista numa revisão em 1999. O autor concluiu que os suplementos de crómio podem ter benefícios para a saúde de pessoas com intolerância à glicose, não tendo qualquer benefício para pessoas de composição corporal ou massa corporal considerada saudável. No entanto, os benefícios dessa suplementação continuam até hoje em observação. Com a mudança do milénio surgiram alegações de que o crómio não deve ser considerado essencial, visto que a sua atividade biológica pode ter um efeito farmacológico e não nutricional, e que a sua suplementação tem potencial tóxico.

1.3.4 - Cr (III)

Diversos estudos em animais e epidemiológicos têm constatado que o Cr (III) inorgânico não é tóxico nem carcinogénico, sendo por vezes utilizado como suplemento dietético, como é o caso do picolinato de crómio.³⁵

Cr (III) é a espécie mais estável e o estado redox mais importante no ambiente redutor da célula. O complexo aquático $\text{Cr}^{3+} [\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ é estável apenas em soluções ácidas e sofre oxidação se o pH aumentar, formando $[\text{Cr}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$, $[\text{Cr}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4]^+$ e espécies poliméricas. Assim, o Cr (III) é solúvel apenas na forma complexada na faixa de pH fisiológico.³²

Apenas cerca de 0,2% do Cr (III) é absorvido no intestino. No sangue, o Cr (III) liga-se à transferrina. Previamente era pensado que as células absorviam o Cr (III) por endocitose mediada pelo recetor de transferrina. No entanto, observações mais recentes sugerem que o Cr (III) ligado à transferrina não é internalizado por meio do recetor da mesma, mas o seu papel é manter o crómio fora da célula. Em contraste, devido às semelhanças com aniões como o sulfato, as células absorvem o cromato (Cr (VI)) com maior eficácia por meio de transportadores de aniões. No entanto, devido à redução de Cr (VI) em Cr (III) no estômago, não se sabe quanto cromato estará disponível para ser captado pelas células.³²

1.3.5 - Cr (VI)

A estabilidade do crómio hexavalente é extremamente influenciada pelo pH. Em ambientes com pH neutro e alcalino este encontra-se estável, já nos casos de pH altamente ácido o Cr (VI) pode ser facilmente oxidado e transformado em Cr (III) por qualquer molécula orgânica com grupos oxidáveis. Devido ao forte efeito do pH na redução de Cr (VI), descobriu-se que o suco gástrico humano é capaz de reduzir aproximadamente 70% do Cr (VI) após uma incubação de 30 min em pH 1,4, mas em pH 7,0 não foi eficaz.³⁵

O Cr (VI), é reduzido a Cr (III) no estômago e nos tecidos. Além disso, muitas bactérias têm redutases de cromato, flavoenzimas dependentes de NAD(P)H, que formam Cr (III) a partir do cromato, aparentemente sem os intermediários Cr (IV) e Cr (V) reativos. Portanto, o microbioma intestinal tendo diferentes espécies de bactérias deve ser considerado no metabolismo e possível toxicidade do Cr (VI).³²

Em condições anaeróbias no solo ou em águas subterrâneas a presença de Fe^{2+} é um importante processo para a redução abiótica do Cr (VI), assim como a absorção e redução por microrganismos, embora este processo possa ser limitado devido à baixa capacidade de as bactérias resistentes sobreviverem em águas contaminadas.³⁵

Sendo muitas fontes de água pouco acídicas e tendo um baixo conteúdo orgânico torna-se mais complicado a catalisação da redução para Cr (III), sendo por isso o Cr (VI) considerado um contaminante persistente.³⁵

I.4 - Origem antropogénica do crómio

A contaminação da água por Cr tem atraído maior atenção no contexto atual da ecologia global devido ao seu uso excessivo nas indústrias químicas, produção de tintas, preservação de madeira, indústrias de curtumes, indústrias têxteis, galvanoplastia, acabamento de metal e descargas de aço, entre outras aplicações e produtos.^{26;29;33;34;35;37;38;39} Nos processos mencionados, ocorre libertação de grande quantidade de emissões de Cr para o ar, água e ambientes terrestres. Como consequência, o ser humano e os animais são expostos a este metal através de inalação de ar ou consumo de água ou alimentos que podem conter Cr.³⁶

A contaminação de águas subterrâneas e dos solos pelo crómio hexavalente tornou-se um problema ambiental.²⁸ Na água potável e na água de nascente, o crómio está mais frequentemente presente no estado de oxidação +III. Nas águas residuais, resultantes de atividades industriais onde é consumida imensa água durante a produção, as mesmas são geradas como um subproduto do processamento, introduzindo vários contaminantes, como o crómio, nos corpos de água vizinhos.³³

Devido à baixa solubilidade do Cr (III), à baixa acidez e pequenas quantidades de compostos orgânicos nas águas potáveis, a presença do Cr (III) é limitada neste ambiente, sendo considerado insolúvel a pH neutro.³⁴ No entanto, a descrição da insolubilidade do Cr (III) em pH neutro é apenas correta para soluções que não incluem ligantes capazes de competir com o H₂O. Quando há formação de complexos estáveis de Cr (III) com pequenas moléculas orgânicas a sua mobilidade no ambiente pode aumentar. Em ambiente de pH baixo, a troca de H₂O por ligantes orgânicos aumenta significativamente, permitindo a formação de novos complexos de Cr (III).^{35;40} Em águas residuais, por exemplo, junto a indústrias de curtumes, o crómio também pode ocorrer no estado de oxidação +VI.⁴⁰ No entanto, o pH da água pode se alterado pela poluição, surgindo a necessidade de controlar a sua medição, já que valores extremamente altos e baixos são desfavoráveis para o aproveitamento da água.³⁶ A alta concentração e baixa biodegradabilidade dos poluentes presentes no efluente do curtume é uma das principais causas da preocupação ambiental.³³

Se esse efluente rico em Cr não for tratado adequadamente, o Cr mistura-se com os corpos de água vizinhos e polui a água. Mas essa poluição não permanece apenas na água, mas também se espalha para outros componentes abióticos do ambiente, como é o caso do solo, da água subterrânea e até mesmo de componentes bióticos, como as plantas e os animais, resultando num equilíbrio ecológico do meio ambiente seriamente afetado.³³

As descargas de efluentes de curtumes podem afetar a água de superfície, assim como a água subterrânea e o solo. As águas de superfície afetadas são caracterizadas como altamente coloridas e pelo odor desagradável. O alto conteúdo orgânico interfere no conteúdo de oxigênio da água afetada. O efluente contém gás sulfídrico, um gás bastante venenoso que é libertado se entrar em contacto com a água, devido à redução do valor do pH. O crómio (III) nas águas residuais, apesar de ter uma toxicidade significativamente inferior à do Cr (VI), também torna o ambiente aquático tóxico para o ecossistema. A substância oleosa afeta a aeração da água e como efeito indireto ameaça a sobrevivência da vida aquática, sendo que a atividade fotossintética é reduzida devido à dificuldade de penetração da luz solar causada pela alteração da água, reduzindo assim a atividade fotossintética.³³

Caso sejam descartados resíduos de curtumes não tratados nas águas subterrâneas, nomeadamente em rios, terras, bermas de estradas, campos agrícolas, entre outros, irá ocorrer a infiltração de sais e outros produtos químicos no solo, poluindo as mesmas. Este fenómeno afeta a qualidade da água potável, assim como os sistemas de irrigação em redor das áreas afetadas, reduzindo a qualidade da produção agrícola da área. A água subterrânea pode levar muito tempo para ser purificada, por dois motivos, o seu movimento lento e falta de contato com o ar.³³

A fertilidade do solo também é afetada pela poluição causada pelos efluentes de curtume, sendo que as culturas agrícolas plantadas neste solo apresentam maturidade tardia e retardo de crescimento.³³

1.5 - Contaminação ambiental e do meio aquático

A água é um dos principais mecanismos de transporte de solutos e sedimentos no ambiente. Posto isto, é importante compreender a hidrologia dos locais onde são efetuadas descargas de contaminantes, tendo em conta a redistribuição da intensidade da chuva, as propriedades do solo, entre outros fatores.²⁴

É importante salientar que a análise enfrenta problemas de carácter não linear, de escala, singularidade de lugar, e de estimativa de incerteza. O motivo não se deve à falta de compreensão dos mesmos, mas à dificuldade de os contornar face à heterogeneidade de locais específicos, caminhos de fluxo locais complexos e limitações nas técnicas de medição. Essencialmente, a singularidade de um local é impossível de caracterizar, devido às diversas variantes que afetam o meio em estudo. Desta forma, foi criado um “plano alternativo” para a modelagem hidrológica distribuída que tenha implicações importantes para a previsão de outras variáveis que dependem da água como transportadora. A previsão incerta de fluxos de

águas implica que a previsão de fluxos de solutos e sedimentos também o será, problema este que deve ser levado em consideração na previsão de exportações de áreas de captação.²⁴

Este 'plano alternativo' é enquadrado em termos de mapeamento de paisagens num espaço de modelo. O espaço do modelo terá as dimensões dos parâmetros necessários para caracterizar um determinado local ou área de captação. Também pode incluir várias estruturas de modelo ou conjuntos de condições de contorno, onde há alguma incerteza sobre qual é a estrutura apropriada para ser usada. A busca comum por um único conjunto de parâmetros "ótimos" para representar uma área de captação de interesse é então equivalente ao mapeamento para um único ponto no espaço do modelo. É importante que o espaço do modelo inclua uma compilação suficiente de respostas funcionais para poder prever o comportamento observado no local. Se não for este o caso, o modelo falhará, mesmo que a incerteza seja levada em consideração.²⁴

A metodologia mais atualizada foca-se não apenas na natureza das estruturas do modelo, mas também no valor das informações e observações na previsão de fluxos de água e fluxos associados de solutos e sedimentos. Estas informações gerais sobre os sítios em estudo podem estar disponíveis em bancos de dados, com informações sobre a topografia, os solos, a vegetação, a presença de nutrientes, entre outros. Informações adicionais podem ser extrapoladas de outros sítios, como o uso de funções de pedo-transferência para estimar as características hidráulicas dos solos a partir de informações texturais. Adicionalmente, pode ser recolhida informação através da observação do próprio local que podem ser posteriormente usadas para aperfeiçoar as estimativas dos parâmetros desse local ou para verificar a consistência das previsões do modelo.²⁴

Todas estas fontes de informação têm utilidade limitada na configuração de modelos, assim, quaisquer previsões de modelos estarão associadas a alguma incerteza. Se começarmos a reconhecer essa incerteza, poderemos começar a focar o valor dos dados para restringir essa incerteza. Atualmente, não é possível determinar adequadamente o valor dos diferentes tipos de dados ou estruturas de modelo na restrição da incerteza. O futuro da modelagem distribuída não está tanto no desenvolvimento de novas estruturas de modelo, mas na aplicação de modelos e seu uso ao longo de um período de tempo em locais ou bacias específicas.²⁴

1.6 - Indústria de curtumes

A indústria de curtimento de couro é definida como um processo de conversão de coberturas externas putrescíveis de animais como ovelhas, cabras, porcos, cavalos, veados, alces ou antílopes em couros para que possam ser usados em indústrias e materiais de uso diário como roupa, malas, sapatos, bainhas de facas, entre outros.⁴¹ Este processo contém várias etapas que envolvem vários produtos químicos, sais e outros auxiliares. Os procedimentos realizados na casa de vigas, curtume e áreas de pós-curtimento são frequentemente chamados de processos húmidos, sendo realizadas em vasos de processamento, como tambores. As águas residuais dos curtumes são classificadas como as maiores poluidoras entre todas as águas residuais industriais. O curtimento ao crómio usa ácidos, várias soluções de produtos químicos e sais, incluindo sulfato de crómio, para curtir as peles.³³

Na Idade Média, o curtume passou a ser considerado um ofício, e as corporações de curtidores começaram a ser formadas. O próximo período de inovação veio com a Era Industrial de 1800, quando o tambor de tingimento substituiu em grande parte o poço aberto e aumentou a eficiência de tingir as peles. Em 1840, a comunidade médica adotou suturas que foram estabilizadas por imersão em uma solução de Cr (III). Alguns anos depois, descobriu-se que a imersão dessas suturas curtidas em crómio e glicerol as tornava mais flexíveis ou mais macias. Esses dois avanços na tecnologia médica logo foram adaptados pelos curtidores o que originou o curtimento por crómio e o engraxe. Os agentes de curtimento comerciais atuais incluem reagentes minerais (principalmente Cr (III)), vegetais (tanino polifenólico) e orgânicos (aldeído).⁴²

1.6.1 - Processo de curtumes

A curtição do couro é o processo que tem como finalidade estabilizar a fibra da pele para evitar a sua putrefação.⁴³ Este processo começa com a remoção da pele do animal morto que é depois encharcada e colocada numa viga de madeira para ser raspada com uma faca afiada com o objetivo de retirar todos os pedaços de carne e gordura, com o cuidado para não rasgar as peles. O pelo é removido esfregando urina, cal viva ou cinzas de madeira na superfície molhada, o que vai soltar o pelo e permitir que este seja raspado. Após este ser raspado é necessário ter atenção para evitar que o couro endureça ou apodreça, sendo usados como métodos de precaução a esfrega do couro com substâncias oleosas como o sebo (gordura animal), a gema de ovo ou uma mistura de óleo de peixe e sebo chamada “*dubbin*”. Também pode ser feito este tratamento esfregando sal, cérebro do próprio animal ou sulfato

de alumínio e potássio cristalizado para produzir um couro muito pálido, sendo que o uso de urina nesta parte do processo produzirá uma pele quase branca. Qualquer um destes métodos é rápido e fácil de executar, sendo seguido pela curtição do couro.⁴¹

Uma maneira de curtir o couro é usando um produto químico chamado tanino. Para fazer isso, a pele é esfregada com esterco para permitir que este penetre no couro. Este processo é chamado de rebatimento. O rebatimento é notável pelas propriedades que confere à pele. O esterco de carnívoros, principalmente de cães, é utilizado por conter uma enzima que digere o colágeno, um componente elástico da pele. Antes de bater, o couro é flexível e “vivo”, e após este passo ele fica relaxado plano. O esterco é lavado do couro após o batimento. A pele é depois pendurada num poste e embebida numa mistura de água e casca de carvalho triturada. Isto é o que produz o tanino. O couro é mergulhado nesta mistura por alguns dias, depois removido e estendido para secar. Este couro pode ser esculpido, trabalhado ou mantido como liso.⁴¹

Atualmente a curtição mais utilizada é a curtição com crómio, onde são utilizados sais básicos de crómio e produtos chamados basificantes, como os fixadores do crómio. Este processo pode ser complementado com outros produtos, tais como gorduras, resinas, e outros.⁴³

1.6.2 - Tratamento de efluentes

Devido às consequências ambientais causadas pelo crómio em certos meios, foi necessário exercer uma pesquisa sobre os métodos capazes de o eliminar. Um estudo com objetivo de desenvolver tecnologias eficazes de remediação de Cr (VI) está em evolução. Os métodos usados mais comuns envolvem a redução química de Cr (VI) tóxico e móvel para o Cr (III) menos nocivo usando um agente redutor apropriado, como H₂S, Fe (II), Fe (0), ácido ascórbico, dióxido de enxofre (SO₂), bissulfito de sódio (NaHSO₃) ou meta-bissulfito (Na₂S₂O₅), polissulfeto de cálcio (CaS₅), etc.²⁸

Os processos físico-químicos e biológicos convencionais podem remover este metal pesado em quantidades consideráveis. Os avanços tecnológicos nesta área têm evoluído e progredido com impacto positivo através das possibilidades de aplicações que os mesmos oferecem. É o caso da tecnologia de membrana, a eletrocoagulação, a troca iónica e a eletrodialise para águas residuais de curtumes. Estes exemplos acabam por ter uma vantagem sustentável, visto que o tratamento de águas residuais para a remoção de poluentes metálicos tóxicos acabava por ser uma ameaça à saúde pública e ambiental.³³ Por esta razão, existem

regulamentações ambientais rígidas em muitos países para controlar o limite de concentração de descarga de crómio no meio ambiente.

A precipitação química é o tratamento mais comum responsável pela remoção de Cr nas águas residuais. Dentro dos precipitantes químicos disponíveis, os mais utilizados são o hidróxido de sódio, o hidróxido de cálcio, o óxido de magnésio, o carbonato de cálcio e o magnésio. Parâmetros ou fatores que afetam a precipitação, incluem o tipo de agente de precipitação: o pH, a velocidade ou agitação, o volume de lodo, o tempo de mistura e os agentes complexantes.³³

1.7 - Região de Alcanena

Conhecida como a “capital da pele”, a região de Alcanena, pertencente ao distrito de Santarém, é notória pela sua vasta indústria de curtumes. Neste concelho existem 60 empresas de curtumes com o volume de negócios neste setor a atingir os 280 milhões de euros. A indústria das peles em Alcanena ainda está muito associada a questões ambientais e de poluição, nomeadamente libertação de crómio. No entanto, a indústria de curtumes do século XXI é comparativamente distinta da indústria de curtumes aplicada nos anos 80 e 90 que marcaram a opinião pública.³

Para mitigar o problema da contaminação das águas por crómio existem várias entidades, como é o caso da AQUANENA - Empresa Municipal de Águas e Saneamento de Alcanena, E.M., S.A.. Esta empresa, localizada no concelho de Alcanena, têm as seguintes funções: garantir a gestão dos sistemas públicos de captação e de distribuição de água; drenagem e tratamento de águas residuais; manutenção dos espaços verdes; limpeza urbana; gestão de águas pluviais e linhas de água no território.⁴⁴

A limpeza da água da região é realizada pela AUSTRA, que é composto por uma ETAR, um Aterro de Lamas, um Aterro de Resíduos Sólidos Industriais (Indústria de Curtumes) e SIRECRO – Sistema de Recuperação de Crómio.⁴⁵

A SINECRO é uma instalação destinada à recuperação do Crómio contido nos banhos residuais da fase de curtimenta provenientes das fábricas de curtumes. Esta unidade permite a recuperação de grandes quantidades de crómio que, de outra forma, iriam aumentar a carga tóxica afluyente aos tratamentos físico-químicos e biológicos.⁴⁶

A recuperação do crómio é feita nas instalações da AUSTRA, que tem como objetivo a recuperação do crómio contido nos banhos residuais da fase de curtimenta provenientes das fábricas de curtumes. Esta unidade permite a recuperação de grandes quantidades de

crómio que, de outra forma, iriam aumentar a carga tóxica afluyente aos tratamentos físico-químicos e biológicos. O processo utilizado consiste na precipitação do Cr (III) sob a forma de hidróxido de crómio, prensagem seguida de dissolução com ácido sulfúrico e nova prensagem, obtendo-se como produto final, o sulfato básico de crómio. Assim o ciclo do crómio fica concluído, reduzindo o seu impacto ambiental e permitindo a reutilização deste importante componente no fabrico de curtumes.⁴⁶

1.8 - Legislação

A Autoridade Europeia para a Segurança Alimentar (EFSA) define como nutriente essencial “qualquer substância que um organismo vivo deva consumir da dieta para manter a saúde, o desenvolvimento e o crescimento normais”³², isto é, qualquer elemento que em falta na alimentação tenha como consequência problemas de saúde, de desenvolvimento, de crescimento normal e, no pior dos casos, a morte. Isto implica que a adição deste tipo de elementos na dieta previne qualquer um dos efeitos colaterais referidos.⁴⁷

Para assegurar a segurança do meio ambiente, do ser humano e de todas as espécies animais e vegetais existentes é necessária a decretação de limites máximos em que estes elementos possam coexistir no ambiente sem criar problemas no ecossistema que interage com estes.

Estes limites são estudados e avaliados por diversas entidades de segurança ambiental e de saúde pública em vários países, sendo que os valores implementados são diferentes e não existe um valor universal seguido por todo o Mundo.

A Organização Mundial de Saúde analisa os limites de poluentes em relação à saúde pública, por isso tem focado na concentração de poluentes em fontes de água potável. As atuais Diretrizes da OMS para a qualidade da água potável afirmam o seguinte: “... porque os efeitos sobre a saúde são determinados em grande parte pelo estado de oxidação, devem ser derivados valores-guia diferentes para o Cr (III) e o Cr (VI). No entanto, os métodos analíticos atuais e a especiação variável do crómio na água favorecem um valor de referência para o crómio total”.⁴⁸

1.8.1 - Legislação em Portugal

Devido à toxicidade do cromato, a Organização Mundial da Saúde (OMS) sugere uma concentração máxima permitida na água potável de 50 µg/L.³²

Os valores limite de emissão (VLE) na descarga de águas residuais estipulados no anexo XVIII do DL 236/98 estão indicados na Tabela 2.⁴⁹

Tabela 2 – VLE de crómio total e hexavalente em águas residuais, após descargas das ETARs.⁴⁹

Parâmetro	Expressão de resultados	VLE
Crómio total	mg/L Cr	2
Crómio hexavalente	mg/L Cr (VI)	0,1

1.8.2 - Legislação do resto do Mundo

Como referido previamente o valor limite para a quantidade máxima de crómio nas águas difere de país para país. Na seguinte tabela (Tabela 3) estão representados os limites para o Cr total e para o Cr (VI), e descrito o tipo de ambiente aquático correspondente.

Tabela 3 – Valores de Cr total e Cr (VI) em vários países do Mundo⁴⁸

País	Cr total (mg/L)	Cr (VI) (mg/L)	Local
Áustria	a) 1	a) Sem valor descrito	a) Descarga de curtumes (descarga para o rio, após a ETAR)
	b) 3	b) Sem valor descrito	b) Descarga de curtumes (descarga para o rio)
Bélgica	3	0,5	Descarga para águas superficiais e para esgotos públicos de indústrias curtumes e peles
República Checa	1	Sem valor descrito	Descarga de indústrias de curtumes para águas superficiais e para sistemas de esgoto e em áreas sensíveis
Polónia	Sem valor descrito	0,05	Descarga de indústrias de curtumes
Alemanha	Sem valor descrito	0,05	Descarga de indústrias de curtumes

Como podemos verificar na Tabela 3, existe uma diferenciação entre os valores obtidos na Áustria sendo que o valor obtido numa descarga após a ETAR é bastante inferior ao valor obtido quando esta descarga é feita diretamente da indústria. Na Bélgica podemos

observar que o valor de Cr total é superior ao valor de Cr (VI). A Polónia e a Alemanha demonstram valores de Cr (VI) bastante baixos para descargas de indústrias de curtumes em relação aos outros valores apresentados.

Destes valores obtidos, na Polónia e Alemanha os valores de Cr (VI) descritos estão dentro dos valores permitidos em Portugal. No caso da República Checa, o valor também está dentro do estipulado por Portugal. Na Áustria temos o valor de limite de exposição feitas antes e após uma ETAR, sendo que o valor antes está fora das conformidades portuguesas. Os piores resultados são na Bélgica, em que ambos os valores de Cr total e de Cr (VI) não são permitidos em Portugal.

1.9 - Metodologias analíticas

Durante a década de 1970-1980 foram alcançados grandes progressos na instrumentação analítica como a espectrofotometria de absorção atómica. O nível de deteção baixou consideravelmente, o que demonstrou que as concentrações de crómio previamente medidas com métodos menos sensíveis não eram detetadas.³²

A maioria dos métodos de análise de metais determina a quantidade total de um metal. No caso da biologia do crómio, a análise de especiação para distinguir os estados de valência é criticamente importante porque o crómio (III) é considerado essencial, enquanto a exposição ao crómio (VI) claramente gera toxicidade.³²

1.9.1 - Absorção atómica em forno de grafite (GFAAS)

Esta técnica laboratorial consiste num tipo de espectrometria que usa um forno revestido com grafite para vaporizar a amostra, este aparelho está demonstrado na Figura 2. Esta técnica é baseada no facto de que os átomos livres irão absorver luz em frequências ou comprimentos de onda característicos de cada elemento. Dentro de certos limites, a quantidade de luz absorvida pode ser linearmente correlacionada à concentração de analito presente. Átomos livres da maioria dos elementos podem ser produzidos a partir de amostras pela aplicação de altas temperaturas. No GFAAS, as amostras são depositadas num pequeno tubo revestido de grafite ou carbono pirolítico, que pode então ser aquecido para vaporizar e atomizar o analito. Os átomos absorvem a luz ultravioleta ou visível e fazem transições para níveis mais elevados de energia eletrónica, este processo está demonstrado na Figura 3. Aplicar a lei de Beer-Lambert diretamente na espectroscopia AA é difícil devido às variações na eficiência de atomização da matriz da amostra e à não uniformidade da concentração e comprimento do caminho dos átomos do analito (no forno de grafite AA). As medições de

concentração são geralmente determinadas a partir de uma curva de calibração após calibrar o instrumento com padrões de concentração conhecida. As principais vantagens do forno de grafite em comparação com a absorção atômica por aspiração são as seguintes:

- Os limites de detecção para o forno de grafite estão na faixa de ppb para a maioria dos elementos;
- Problemas de interferência são minimizados com o desenvolvimento de instrumentação aprimorada;
- O forno de grafite pode determinar a maioria dos elementos mensuráveis por aspiração e absorção atômica numa ampla variedade de matrizes.



Figura 2 – Espectrofotômetro de absorção atômica (Marca Perkin Elmer e Modelo AAnalyst 800)⁵⁰

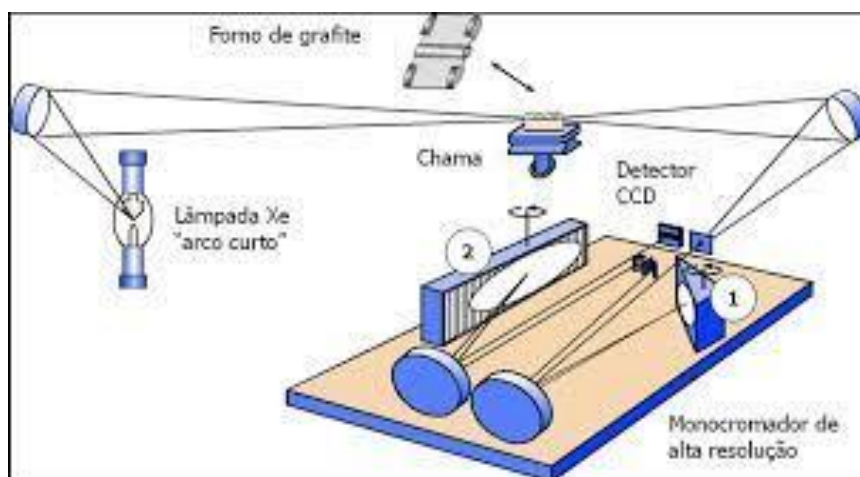


Figura 3 – Interior do Espectrômetro de absorção atômica com forno de grafite⁵²

1.9.2 - Comparação entre metodologias

Enquanto a determinação de crómio em água pura é considerada relativamente simples, em soluções salinas, devido à influência de interferências, esta é mais complicada.⁴⁰

A deteção de Cr (VI) é mais importante para estudos de impacto ambiental, pois o Cr hexavalente ocorre naturalmente no ambiente a partir da erosão dos depósitos naturais de crómio, assim com também pode ser produzido a partir de processos industriais.³⁶

O crómio em qualquer estado de oxidação pode ser determinado por espectrometria de absorção atómica em forno de grafite, onde apenas 10 a 20 µg de amostra são necessários para cada análise. A tecnologia do GF-AAS é conhecida como uma tecnologia que pode analisar elementos nas soluções mesmo com níveis de concentrações bastante baixos. Deste modo este é um método adequado para a análise de elementos metálicos tanto em água potável, como em água residual e em água de produção. Por sua vez, o GF-AAS determina o crómio total, como também é conhecido por ser suscetível à influência de interferências que podem implicar a utilização de diversos procedimentos de correção de resultados.⁴⁰

Alguns dos métodos disponíveis para a deteção deste metal em águas estão indicados na Tabela 4.

Tabela 4 – Métodos de deteção de crómio nas águas

Metodologia Analítica	Matriz	LOD	LOQ	Ref.
GF-AAS	Água de fonte não especificada	Cr = 0,14 µg/L	Cr = 0,48 µg/L	40
Espectrometria de absorção atômica com forno de grafite após coluna cromada NH ₂ com base em extração de fase sólida	Água do rio	Cr = 0,32 µg/L Cr (VI)=0,11 µg/L	Cr= 1,1 µg/L Cr VI= 0,35 µg/L	36
Sílica gel impressa com crómio (III) para análise de especiação de crómio com deteção de ICP-MS	Água da torneira e lago	Cr (III)= 0,004 µg/L Cr (VI)=0,008 µg/L	Não descrito	37
FAAS- separação e especiação de Cr (III) e Cr (VI) com <i>Saccharomyces cerevisiae</i> imobilizado em sepiolita	Água de fonte não especificada	Cr = 94 µg/L	>95%	27
ICP-MS - Espectrometria de massa acoplada a plasma indutivo	Água do rio e potável	Cr (III) = 0,21 ng/g Cr (VI) = 0,37 ng/g	Não descrito	53

Como podemos verificar na Tabela 4, o limite de deteção de GF-AAS é bastante inferior ao limite de deteção de FAAS. O método de ICP-MS foi o que demonstrou ter o nível de deteção mais baixo, comparativamente com todos os métodos descritos. No entanto é também o método mais dispendioso.

1.10 - Ocorrência de crómio nas águas Portuguesas e do Mundo

Os valores de crómio presentes nos diferentes meios aquáticos e regiões do Mundo vão ser influenciados pelas indústrias próximas. Sobretudo, como são feitas as suas descargas, quais os métodos utilizados, a qualidade e a quantidade de vezes que é feita a limpeza e o tratamento destas águas contaminadas.

1.10.1 – Mundialmente

A contaminação das águas pode ocorrer a nível mundial, por diversos tipos de contaminantes e pode ser produzida por vários fatores.

Na Tabela 5 podemos constatar que em vários pontos do Mundo foi verificada a contaminação do meio aquático por crómio, maioritariamente por indústrias de curtumes, como também por derrames de petróleo, descargas agrícolas, industriais e domésticas.

Tabela 5 – Exemplos de contaminação por crómio pelo Mundo.

País	Matriz	Valor médio da contaminação por Cr	Causa da contaminação	Ano do estudo	Ref.
Polónia	Água do rio Dunajec - sistema de reservatório Czorsztyn	19 µg/L - Cr (III) e Cr (VI)	Indústria de curtumes	2001 a 2004	54
Marrocos	Água do sistema Sebou Fez	1,4 mg/L - Cr total	Indústria de curtumes	2002	54
Nigéria	<i>Tilapia queneensis</i> da praia de Ogoni	3,72 ± 0.07 mg/Kg	Derrame de petróleo	2013	55

Marrocos foi país com menor concentração de crómio neste estudo, atingindo o valor de 1,4 mg/L, na água do sistema Sebou Fez. Este valor deve-se principalmente às partículas presentes na água derivadas de indústrias de curtumes.⁵⁴

A concentração obtida na Polónia foi superior à de Marrocos, com uma diferença significativa. Ponto interessante visto que, em ambos os países, a contaminação teve origem nas indústrias de curtumes.

No caso da Nigéria, a contaminação resultou de um derrame de petróleo e, ao contrário dos outros estudos, foi determinada a concentração de crómio em peixes da espécie *Tilapia queneensis*, e não da água.⁵⁵ Foi obtido neste exemplo o valor de crómio mais elevado.

No Brasil foram realizados dois estudos, um deles analisou partículas suspensas, sedimentos e a água da superfície do rio Amazonas (Rio Candeias), onde estão localizadas duas indústrias de curtumes. As amostras foram recolhidas nos períodos de seca e de cheias, sendo detetadas concentrações mais elevadas nos períodos de cheias. No entanto, os resultados foram inferiores aos valores máximos estipulados pelo Concelho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA). Os valores mais elevados são de colheitas realizadas após a primeira fábrica, sendo seguro o seu consumo.⁵⁶

No Estado de Minas Gerais, novamente no Brasil, foi realizado um estudo onde foram analisados sedimentos, vegetação e peixe do riacho de Espírito Santo, em Belmiro Braga, zona frequente de indústrias de curtumes. As amostras foram recolhidas em seis pontos distintos, sendo que as concentrações de Cr foram mais elevadas nas amostras recolhidas nas zonas de descarga.⁵⁷

Também foram analisadas as águas do rio Áxio/Vardar, na região dos Balcãs, no sudeste da Europa, que passa pela Grécia e pela Macedônia do Norte. Esta região contém locais de descargas agrícolas, industriais e domésticas. Foram recolhidas 22 amostras entre 1979 e 2003 verificando que, entre 1984 e 1988, a concentração obtida foi a superior, e entre 1996 e 2003, foi inferior. A crise econômica na antiga república Jugoslava da Macedónia foi a principal responsável, levando à interrupção da maioria das indústrias.⁵⁸

1.10.2 - Outros concelhos portugueses

No território nacional português existem diferentes entidades que realizam trimestralmente análises às águas de consumo humano de cada concelho. Para comparar as águas de Alcanena com regiões onde não existe indústria de curtumes, foram consultados os valores da análise ao crómio de alguns concelhos, nomeadamente os valores obtidos em 2020 e 2021, dos concelhos de Castelo Branco, Arganil (Forcados), Arganil (Pomares), Arganil (Vila Cova do Alva), Arganil (Alagoa), Penela, Leiria (Amor), Boavista, Mealhada, Condeixa e Miranda do Corvo. Os resultados estão registados na Tabela 6.

Tabela 6 – Valores de crómio as águas de alguns concelhos de Portugal

Localidade (Ano)	Mês/Trimestre	Valores obtidos µg/L	
		Mínimo	Máximo
Castelo Branco 2020 ⁵⁹	4º trimestre	<5,0	<5,0
Castelo Branco 2021 ⁵⁹	1º trimestre	<5,0	<5,0
Coimbra 2020 ⁶⁰	2º trimestre	1,0	1,0
	3º trimestre	1,0	1,0
	4º trimestre	<5,0	<5,0
Coimbra 2021 ⁶⁰	2º trimestre	<5,0	<5,0
Arganil (Forcados) 2020	1º trimestre	<1,0	<1,0
Penela 2020	1º trimestre	<1,0	<1,0
Arganil (Pomares) 2020	2º trimestre	<5,0	<5,0
Arganil (Vila Cova do Alva) 2020	2º trimestre	<5,0	<5,0
Leiria (Amor) 2020	2º trimestre	<5,0	<5,0
Boavista 2020	2º trimestre	<5,0	<5,0
	4º trimestre	<5,0	<6,0
Mealhada 2020	2º trimestre	<1,0	<1,0
Arganil (Alagoa) 2020	3º trimestre	<5,0	<5,0
Condeixa 2020	3º trimestre	<5,0	<5,0
Miranda do Corvo 2020	4º trimestre	<5,0	<5,0
Miranda do Corvo 2021	2º trimestre	<5,0	<5,0

1.10.3 - Concelho de Alcanena e distrito de Santarém

A AQUANENA realiza análises para monitorizar a evolução da qualidade das águas da região. A água é analisada à saída da torneira do consumidor, de modo a que seja obtida uma amostra específica da qualidade global da água distribuída em toda a zona abrangida.⁶¹

São analisadas, mensal e trimestralmente, as águas de várias localidades dentro do concelho de Alcanena (água recolhida em zonas de abastecimento) e no distrito de Santarém (água recolhida em pontos de entrega), sendo que o crómio não é analisado para cada recolha.⁶¹

Nos anos 2020 e 2021, a AQUANENA calculou os valores de crómio (µg/L) nas localidades de Alcanena, Alviela, Malhou, Filhós, Carvalheiro, Minde, Olhos de Água, Espinheiro, Porto de Mós e Santarém. Os resultados obtidos estão descritos na Tabela 7.

Tabela 7 – Valores de crómio obtidos pela AQUANENA nos anos 2020 e 2021⁶¹

Localidade (Ano)	Mês/Trimestre	Valores obtidos µg/L	
		Mínimo	Máximo
Alcanena 2020	Maio	<6,0	<6,0
	2º trimestre	<6,0	<6,0
Alviela 2020	2º trimestre	<6,0	<6,0
	Maio	<6,0	<6,0
	4º trimestre	<6,0	<6,0
Alviela 2021	Novembro	<6,0	<6,0
	1º trimestre	<6,0	<6,0
Malhou 2020	Março	<6,0	<6,0
	Maio	15	15
Malhou 2021	2º trimestre	15	15
	Janeiro	15	15
Filhós 2020	1º trimestre	15	15
	Maio	<6,0	<6,0
Filhós 2021	2º trimestre	<6,0	<6,0
	Março	<6,0	<6,0
Carvalheiro 2020	1º trimestre	<6,0	<6,0
	Julho	<6,0	<6,0
Carvalheiro 2021	3º trimestre	<6,0	<6,0
	Fevereiro	<6,0	<6,0
Minde 2020	1º trimestre	<6,0	<6,0
	Julho	<6,0	<6,0
Olhos de Água 2020	3º trimestre	<6,0	<6,0
	Setembro	<6,0	<6,0
Olhos de Água 2021	3º trimestre	<6,0	<6,0
	Abril	<6,0	<6,0
Espinheiro 2020	2º trimestre	<6,0	<6,0
	Setembro	7,4	7,4
Espinheiro 2021	3º trimestre	7,4	7,4
	Junho	19	19
Porto de Mós 2020	2º trimestre	19	19
Porto de Mós 2021	3º trimestre	<6,0	<6,0
Santarém 2020	1º trimestre	<6,0	<6,0
	3º trimestre	18	18
Santarém 2021	Abril	<6,0	<6,0
	2º trimestre	<6,0	<6,0

Na Tabela 7 podemos observar que os valores obtidos nas localidades de Alcanena, Alviela, Filhós, Carvalheiro, Minde, Olhos de Água e de Porto de Mós, tanto os máximos como os mínimos foram sempre <6,0. Já nas regiões de Malhou, Espinheiro e Santarém, os valores foram superiores tendo sido obtidos os valores máximos e mínimos de 15 no Malhou, valor que se manteve entre maio de 2020 e o 1º trimestre de 2021. No Espinheiro os valores

aumentaram entre setembro de 2020 e o 2º trimestre de 2021, sendo que em 2020, durante setembro e o 3º trimestre, o valor obtido foi de 7,4 e em 2021, durante junho e o 2º trimestre, este valor subiu para 19, o valor obtido mais elevado obtido. Em Santarém, o valor do 3º trimestre de 2020 era 18, mas no ano seguinte este baixou para <6,0, valor que foi obtido na avaliação de abril e do 2º trimestre. Em nenhuma das análises os valores ultrapassaram os 50 µg/L, quantidade máxima permitida de crómio nas águas potáveis. A análise ao crómio não foi realizada em todos os trimestres/meses de cada localidade.

Comparando os valores da região de Alcanena com os valores do resto do país, podemos verificar que os resultados obtidos são superiores em Alcanena, local com indústria de curtumes. Logo, podemos concluir que estas indústrias influenciam os níveis de crómio das águas de consumo.

1.11 - Toxicidade e o efeito ambiental

O crómio é um metal que embora seja conhecido por ser um nutriente essencial para o ser humano, em altas concentrações este é considerado tóxico^{33,40}, já que a sua toxicidade está condicionada por diversas variantes. Como por exemplo, a forma do composto, o seu estado de valência e qual a via pela qual este é exposto ao ser humano.³⁴ As duas formas de crómio mais termodinamicamente estáveis, mais utilizadas comercialmente e com maior presença no meio ambiente são o Cr (III) e o Cr (VI),³⁵ sendo frequentemente encontrados nos estados de oxidação de 3+ e 6+, logo a sua forma hexavalente é 500 vezes mais tóxica que a trivalente.

Enquanto que o Cr (III) é um componente essencial com um papel importante no metabolismo da glicose, lipídios e proteínas (embora em concentrações mais elevadas também possa ser tóxico⁴⁰), o Cr (VI) pode ter um impacto mais adverso e definitivo sobre os organismos vivos, sendo de extrema importância a sua diferenciação em amostras ambientais.³⁷

Embora hajam poucos dados disponíveis sobre a toxicidade do Cr (III), o Cr (VI) é classificado como cancerígeno para humanos (grupo I) quando inalado.³⁴

No caso da exposição ao ser humano, estes podem afetar diversos órgãos importantes, como o fígado, o coração, o cérebro e os rins. Adicionalmente, não sendo biodegradáveis, a sua permanência no organismo humano é prolongada, podendo provocar problemas de saúde a longo prazo. Estes elementos afetam o corpo humano interferindo com o funcionamento normal dos seus mecanismos biológicos, desregulando as suas reações normais. A indução dos metais pesados nos vários órgãos ocorre maioritariamente por stresse oxidativo induzido nas

células pela geração de espécies reativas de oxigênio (EROs), o que origina o efeito tóxico. Os efeitos nocivos das EROs podem ser neutralizados ou inibidos por antioxidantes, controlando assim os possíveis riscos causados. No entanto, os efeitos tóxicos induzidos pelos metais pesados podem, por vezes, perturbar os mecanismos de inibição e neutralização.⁶²

A presença de cromato na água potável e nos alimentos, principalmente de fontes antropogénicas, levanta questões sobre sua genotoxicidade. Um estudo realizado, onde durante 2 anos ocorreu exposição em ratos e camundongos, sob o Programa Nacional de Toxicologia do Reino Unido, mostrou que a exposição oral ao cromato é cancerígena, enquanto a exposição ao picolinato de crómio (Cr (III)) não o é. No entanto, outro trabalho refutou a ideia de que o crómio ingerido possa causar tumores gastrointestinais, visto que diariamente estamos expostos a algum cromato, seja com origem alimentar (torrar pão resulta em alguma oxidação de Cr (III) a Cr (VI)), ou por exemplo através do crómio extraído de utensílios de cozinha de aço inoxidável. O facto de algum cromato atingir e entrar nas células depende da composição do alimento, em particular da quantidade e da capacidade redutora em relação à quantidade total de cromato presente na dieta. Condições de stresse oxidativo podem levar à formação de algum cromato.³² No entanto, para além do impacto prejudicial que este metal pesado tem na saúde humana, este também prejudica o sistema ecológico.³⁹

Um dos principais meios de contaminação do ambiente com crómio são os efluentes dos curtumes. Estudos têm demonstrado que contaminantes de efluentes industriais alteram a biodiversidade local, devido aos efeitos dos contaminantes e resiliência das espécies afetadas. Além disso, a saúde humana pode ser afetada pela ingestão de água contaminada por efluentes industriais, pois alguns contaminantes, como o crómio, podem atingir águas subterrâneas e superficiais próximas a estas indústrias de curtumes.⁵⁶

Estudos indicam que o Cr (VI) pode causar toxicidade aguda e crónica nos invertebrados aquáticos. No entanto, a maioria dos estudos sobre Cr (III) não demonstrou efeitos claros ou significativos em animais aquáticos com concentrações ambientalmente relevantes e altas.⁶³

Análises de bioacumulação de crómio foram realizadas também com peixes de barbatanas. Um dos exemplos mais extremos detetados foi o peixe-boi (*Ictalurus nebulosus*). No mesmo foi detetada uma concentração de crómio no fígado e nos tecidos musculares 1822 a 2622 vezes superior à concentração da água do rio.⁶⁴

No entanto, várias pesquisas sobre a concentração de crómio em animais sugerem que estes valores vão se dissipando na cadeia alimentar aquática, sendo que quando atingem o ser humano já se encontra em concentrações menos elevadas.⁶⁴

Parte II - Parte Experimental

2.1 - Materiais e Métodos

2.1.1 - Amostragem

Sendo que a quantidade de crómio presente em águas residuais pode ser influenciada pelas indústrias de curtumes, foram recolhidas amostras do rio Alviela e na ribeira de Alcanena onde a ETAR efetua a descarga (afluente do Alviela), para a testagem do valor de crómio total (mg/L Cr). Foram recolhidas cinquenta e quatro amostras ao longo de quatro meses.

As amostras foram recolhidas em sete locais ao longo do percurso do rio em nove dias distintos, no entanto, apenas cinquenta e três amostras foram analisadas devido à amostra do dia 03/03/2021 do local 3 (ponte de Filhós) ter sido perdida.

2.1.1.1 - Estações do ano

As amostras recolhidas durante duas estações do ano. No inverno foram recolhidas nos dias 23 de fevereiro (dia 1), 3 de março (dia 2) e 11 de março (dia 3), na primavera foram recolhidas nos dias 20 de março (dia 4), 26 de março (dia 5), 1 de abril (dia 6), 9 de abril (dia 7), 19 de abril (dia 8) e a 20 de junho (dia 9) do ano 2021.

2.1.1.2 - Locais de recolha

As amostras foram recolhidas em sete locais de recolha ao longo do rio Alviela (pontos 1, 2, 3 e 4) e da ribeira de Alcanena que é um afluente da ETAR (pontos 5 e 6). No rio as pontos de recolha são referentes a Olhos de água, na nascente (ponto 1), no Vigário, local anterior à descarga da ETAR no rio (ponto 2), em Ponte de Filhós, local após à descarga da ETAR no rio (ponto 3) e em Pernes, jusante do rio (ponto 4). Na ribeira o pontos são referente à Vala, antes da ETAR (ponto 5) e o último ponto na Vala, nos primeiros cinco dias foi na ponte após a ETAR e nos últimos quatro dias no enfiamento da ponte da Ferreira (ponto 6). Esta alteração de local foi feita apenas por um motivo de se tornar mais prática a recolha das amostras, não havendo discrepância nos resultados dos dois pontos distintos estando ambos localizados após a ETAR. O mapa referente aos pontos de recolha (Figura 4).

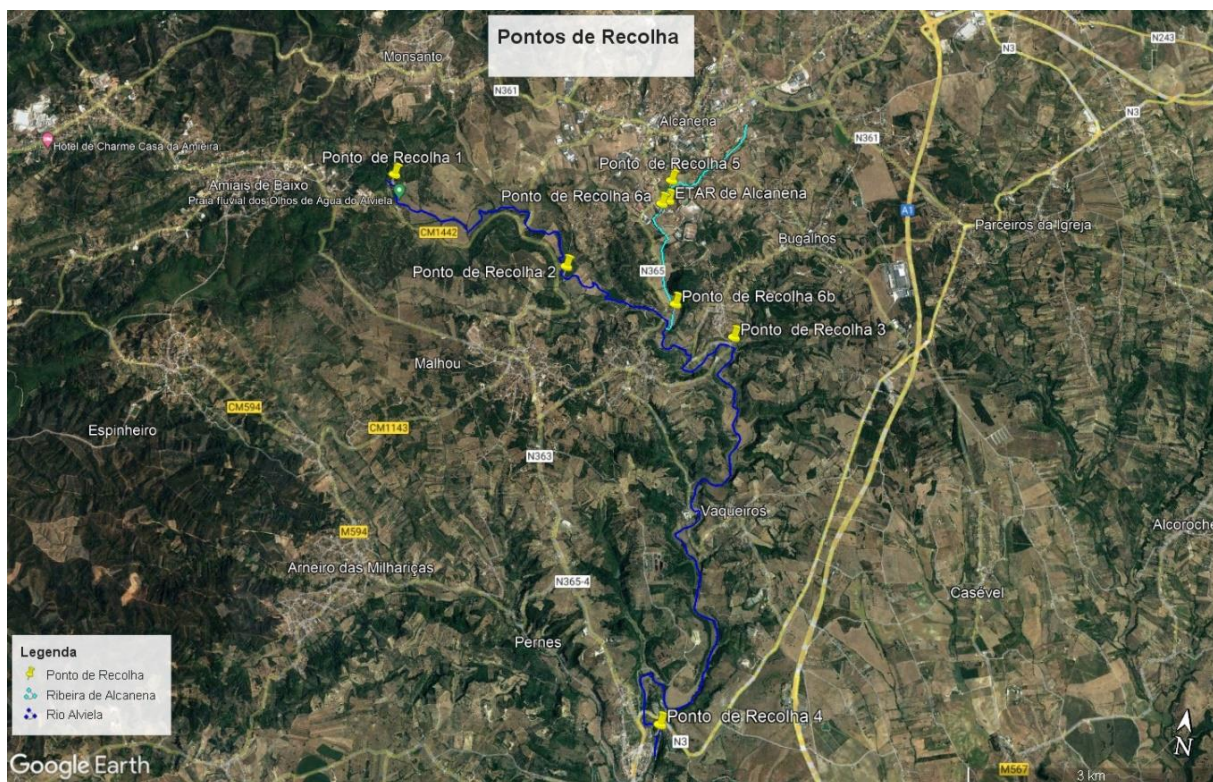


Figura 4 – Pontos de recolha das amostras

2.1.1.3 - Horários de recolha

As horas a que foram realizadas as recolhas foram registadas, sendo que as amostras do dia 1, do dia 3, do dia 4, do dia 6 e do dia 7 foram recolhidas durante o período da manhã, e as amostras do dia 2, do dia 5, do dia 8 e do dia 9 foram recolhidas durante o período da tarde. Os horários de cada recolha estão indicados na Tabela 8.

Tabela 8 – Horário das recolhas das amostras

	Ponto 1	Ponto 2	Ponto 3	Ponto 4	Ponto 5	Ponto 6
23/2/2021	12h00	13h12	12h39	12h56	12h20	12h28
3/3/2021	14h13	13h53	15h06	15h21	14h45	14h54
11/3/2021	10h00	09h45	10h40	10h24	10h15	10h55
20/3/2021	10h46	10h30	11h46	12h02	11h25	11h34
26/3/2021	14h15	15h50	15h50	16h04	16h30	16h37
1/4/2021	9h47	10h00	9h07	8h45	9h33	9h23
9/4/2021	9h37	9h27	10h19	10h38	9h54	10h06
19/4/2021	16h35	16h47	15h53	15h33	15h33	16h05
20/6/2021	14h35	14h25	15h35	15h45	15h15	15h25

2.1.1.4 - Caudal do rio

O caudal do rio nos locais de recolha também foi avaliado qualitativamente, sendo que durante o dia 1 a água passava por cima da represa no momento de recolha, nos dias 2 e 3 as amostras foram recolhidas com o caudal no limite da represa, dos dias 4 a 8 as águas de recolha estavam com o caudal abaixo do limite e represa e no dia 9 a água estava parada. Esta avaliação está indicada na Tabela 9.

Tabela 9 – Caudal do rio Alviela no dia das recolhas

Data	Caudal
23/02/2021	Por cima da represa
3/03/2021	No limite da represa
11/03/2021	No limite da represa
20/03/2021	Abaixo do limite da represa
26/03/2021	Abaixo do limite da represa
1/04/2021	Abaixo do limite da represa
9/04/2021	Abaixo do limite da represa
19/04/2021	Abaixo do limite da represa
20/06/2021	Água parada

2.1.2 - Análise das amostras

As amostras foram enviadas para o laboratório de análises do Instituto Superior Técnico de Lisboa onde foram submetidas a absorção atómica em forno de grafite ou ICP-OES para a quantificação de crómio. Os métodos usados diferiram entre amostras com teores inferiores a 25 µg/L e com teores superiores.

As amostras com teores inferiores a 25µg/L foram analisadas com o método de Absorção Atómica com Câmara de Grafite, segundo o método interno que é baseado no método SMEWW 3113 23ed, no Espectrofotómetro de absorção atómica (Marca Perkin Elmer e Modelo AAnalyst 800). O limite de deteção (LD) para este método foi de 0,33 µg/L, e o limite que quantificação (LQ) de 1µg/L. A incerteza foi de 20%, sendo que a incerteza foi expandida (K=2) com uma distribuição normal, o que corresponde a um nível de confiança de aproximadamente 95%. O comprimento de onda utilizado foi de 359,9 nm e a reta de calibração foi realizada com os seguintes padrões: 0, 1, 2, 3 e 4 µg/L.

Para as amostras com teores superiores a 25 µg/L o método de análise utilizado foi o ICP-OES (Espectrometria de emissão atómica por plasma acoplado indutivamente), segundo

a ISO 11885:2007, no aparelho ICP-OES (Marca Perkin Elmer e Modelo Otima 2000DV). O limite de deteção (LD) para este método foi de 2,5 µg/L. A incerteza foi de 27%, sendo que a incerteza foi expandida (K=2) com uma distribuição normal, o que corresponde a um nível de confiança de aproximadamente 95%. O comprimento de onda utilizado foi de 267,716 nm e a reta de calibração foi realizada com os seguintes padrões: 0, 25, 50, 100 e 250 µg/L.

No caso das amostras que apresentam uma turvação superior a 1,0 NTU, a Digestão foi feita em micro-ondas com 5% de HNO₃, enquanto nas restantes a análise foi direta. O equipamento usado neste processo foi o Digestor Microondas (Marca Millestone e Modelo: ETHOS *touch control*).

O controlo de qualidade foi realizado em todas as sessões, o LQ foi avaliado avaliando através de um padrão independente, a reta foi controlada de 10 em 10 amostras através de padrão de controlo que está aceite pela carta de controlo, e de 20 em 20 amostras foi analisada uma amostra em duplicado, com um critério de 10%, e um ensaio de recuperação, com critério de 80-120%.

2.2 - Resultados e discussão

Os resultados obtidos da quantificação de crómio total na água (µg/L) estão indicados na Tabela 10. Estes resultados serão comparados aos valores limite de emissão (VLE) na descarga de águas residuais, 2000 µg/L Cr, assim como ao valor estipulado previamente como a concentração máxima permitida na água potável, ou seja, 50 µg/L.

Tabela 10 – Valores de Cr obtidos nas amostras do Rio Alviela e da Ribeira de Alcanena

	Ponto 1	Ponto 2	Ponto 3	Ponto 4	Ponto 5	Ponto 6
23/02/2021	<1 µg/L	≤1 µg/L	8 µg/L	9 µg/L	8 µg/L	60 µg/L
3/03/2021	≤1 µg/L	<1 µg/L	Perdida	15 µg/L	7 µg/L	180 µg/L
11/03/2021	<1 µg/L	<1 µg/L	22 µg/L	18 µg/L	5 µg/L	290 µg/L
20/03/2021	<1 µg/L	<1 µg/L	28 µg/L	26 µg/L	4 µg/L	560 µg/L
26/03/2021	<1 µg/L	<1 µg/L	34 µg/L	24 µg/L	4 µg/L	530 µg/L
1/04/2021	<1 µg/L	<1 µg/L	26 µg/L	20 µg/L	4 µg/L	440 µg/L
9/04/2021	1 µg/L	<1 µg/L	27 µg/L	20 µg/L	4 µg/L	460 µg/L
19/04/2021	2 µg/L	1 µg/L	21 µg/L	19 µg/L	4 µg/L	250 µg/L
20/06/2021	<1 µg/L	≤1 µg/L	28 µg/L	50 µg/L	6 µg/L	560 µg/L

Podemos verificar que no ponto 6, amostras recolhidas na ribeira de Alcanena após a ETAR, foi o ponto com os valores de crómio mais elevados. Os pontos com os valores mais baixos foram os pontos 1 e 2 que são, respetivamente, a montante do local da descarga da ETAR no rio (Ribeira de Alcanena).

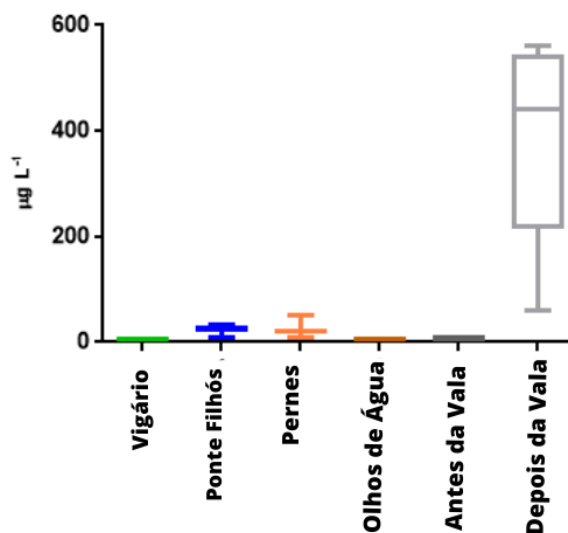


Figura 5 – Valores de Cr por local obtido nas recolhas no Rio Alviela e Ribeira de Alcanena

No ponto 1 e no ponto 2 podemos observar que em nenhum dos dias o valor de crómio ultrapassou o valor de 2 µg/L e tendo um valor mínimo recolhido de <1 µg/L, sendo os pontos (na nascente e vigário, local anterior à descarga da ETAR no rio) com os valores mais baixos na pesquisa. No ponto 3 e 4, que ocorre após a descarga da ETAR no rio, os valores quantificados de Cr aumentam o seu valor, sendo que no ponto 3 o valor mínimo recolhido foi 8 µg/L e o máximo 34 µg/L. No ponto 4 (Pernes, jusante do rio) a margem dos valores calculados foi semelhante, as recolhas tiveram um valor mínimo de 9 µg/L e um valor máximo de 50 µg/L. Mesmo estando os pontos 3 e 4 a uma distância considerável os valores obtidos são idênticos, sendo que a contaminação não se atenua até ao ponto 4. No ponto 3 existe um valor a menos que corresponde à amostra perdida recolhida no dia 3/03/2021. Esta discrepância entre valores antes e depois da descarga no Rio Alviela são notórios na Figura 6.

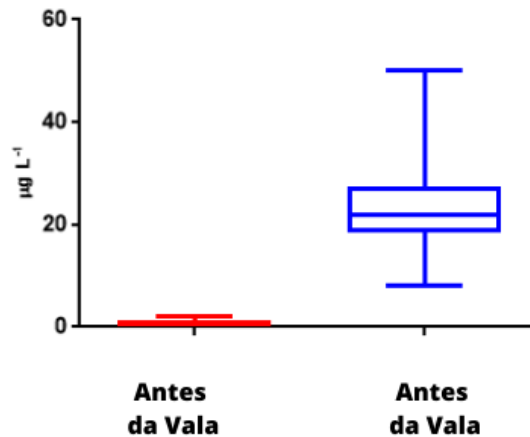


Figura 6 – Valores de crómio total no rio Alviela antes e após descarga da ETAR

Podemos conferir que há um aumento dos valores de crómio nas águas após esta descarga, no ponto 3, em comparação com os valores antes desta descarga, ponto 2. Podemos assim conferir que durante a descarga realizada pela ETAR, crómio é lançado para as águas do rio Alviela, sendo que há um aumento entre os dois pontos de 7 µg/L a 33 µg/L Cr.

No ponto 5 (Vala, antes da ETAR), o valor mínimo obtido foi 4 µg/L e o máximo de 8 µg/L. Nos pontos 6A Vala (na ponte após a ETAR) e 6B Vala (no enfiamento da ponte de Ferreira) os valores de crómio foram superiores aos outros locais onde foram efetuadas as recolhas. O valor mínimo obtido, 60 µg/L, não diferenciou muito dos outros locais onde foram recolhidas as amostras, contudo, estes locais os valores obtidos foram os mais elevados de todas as recolhas chegando a um máximo de 560 µg/L. A comparação dos valores de Cr no rio entre os pontos 5 e 6 estão na Figura 7.

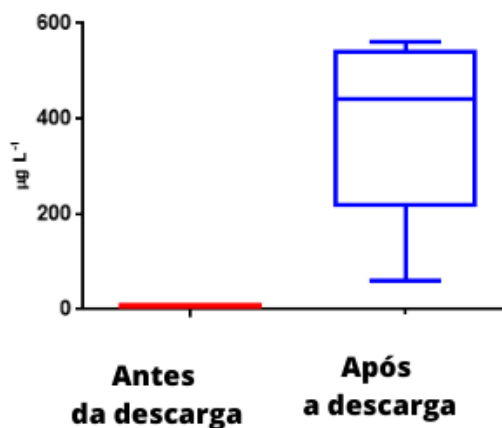


Figura 7 – Valores de crómio na ribeira de Alcanena antes e depois da ETAR

Tendo em conta que os valores de crómio no ponto 6 foram os mais elevados de todas as amostras recolhidas podemos novamente afirmar que a ETAR contribui para o aumento dos valores de crómio nas águas visto que estes pontos se localizam após a Vala após a descarga da ETAR no Alviela. A diferença entre os valores do ponto 5 para o 6 foi a mais significativa. Visto que no ponto anterior a esta descarga (ponto 5) os valores rondavam os 5 $\mu\text{g/L}$ podemos admitir que há um aumento significativo da quantificação do metal na água causado pela ETAR.

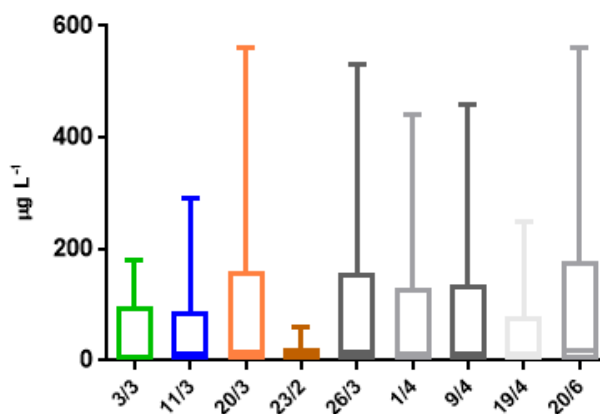


Figura 8 – Valores de Cr total por data de recolha

Como podemos conferir na Figura 8 a data em que as amostras foram recolhidas pouco influenciaram os níveis de concentração de crómio. O dia com os valores de crómio menos elevados foi o dia 23 de fevereiro, e os dias com maior concentração de crómio obtida foram o 2 de março, 26 de março e 20 de junho.

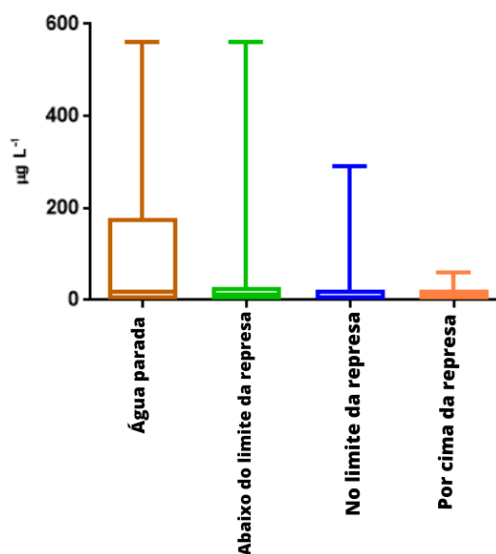


Figura 9 – Valores de Cr total por caudal

A maioria das amostras foi recolhida quando a água estava abaixo do limite da represa e nos restantes dias (3/03/2021 e 11/03/2021) a água estava no limite da represa. Como podemos verificar na Figura 9 a maior diferença entre valores ocorreu quando a recolha foi feita em água parada (dia 20/06/2021). A menor concentração de valores foi observada quando a água estava por cima da represa (dia 23/02/2021). Foram registados valores mais elevados nos dias em que a água esteve parada e em que esta estava abaixo do limite, devido que o menor caudal leva a um aumento da concentração do crómio.

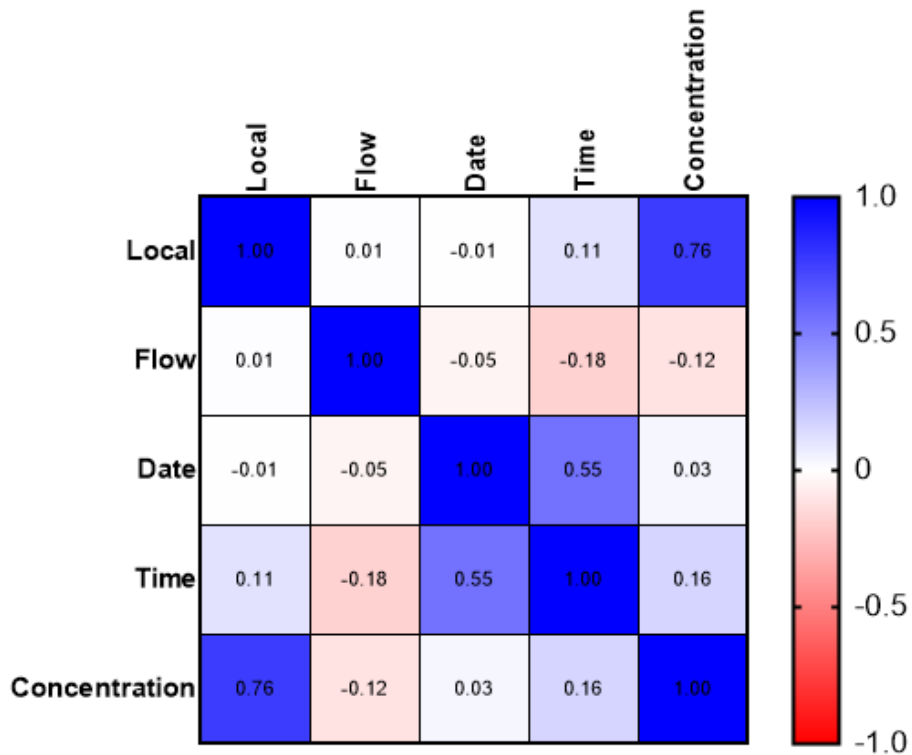


Figura 10 – Correlação entre os vários fatores em causa na altura da colheita

Em relação à data e hora em que foram feitas as recolhas não podemos afirmar que haja uma correlação significativa com as concentrações obtidas. O mesmo pode ser indicado para a relação entre do caudal e concentração. A maior correlação verificada foi entre os diferentes pontos de recolha, sendo os pontos 6A e 6B os que têm maior quantidade de crómio e os pontos 1 e 2 a menor.

2.3 - Conclusão

Sendo o valor limite de emissão de crómio nas descargas de águas 2000 µg/L, podemos afirmar que, em nenhuma amostra, foi ultrapassado este valor. No entanto, algumas amostras tinham concentrações de Cr bastante superiores 50 µg/L, valor permitido nas águas de consumo humano. Estas concentrações apenas foram verificadas na ribeira de Alcanena após a descarga da ETAR.

No entanto, mesmo que os valores obtidos das águas possam ser considerados seguros, são necessários mais estudos para perceber se o solo próximo do rio como a própria água pode ser utilizada pelos sistemas de irrigação, para atividades agrícolas no território adjacente, sem causar problemas na produção, nem infetando os produtores e os consumidores.

Bibliografia

1. NOYES, Pamela D. *et al.* - The toxicology of climate change: Environmental contaminants in a warming world. **Environment International**. ISSN 18736750. 35:6 (2009) 971–986. doi: 10.1016/j.envint.2009.02.006.
2. RICHARDSON, Susan D.; KIMURA, Susana Y. - Emerging environmental contaminants: Challenges facing our next generation and potential engineering solutions. **Environmental Technology and Innovation**. ISSN 23521864. 8:2017) 40–56. doi: 10.1016/j.eti.2017.04.002.
3. **7fd06b7c621bbe3275c4339a059045b4baa182f7 @ www.mediotejo.net** - Disponível em: <https://www.mediotejo.net/curtumes-de-alcanena-na-vanguarda-dos-curtumes-mundiais/>
4. RAHMAN, Zeeshanur; SINGH, Ved Pal - The relative impact of toxic heavy metals (THMs) (arsenic (As), cadmium (Cd), chromium (Cr)(VI), mercury (Hg), and lead (Pb)) on the total environment: an overview. **Environmental Monitoring and Assessment**. ISSN 15732959. 191:7 (2019). doi: 10.1007/s10661-019-7528-7.
5. **3cad51dea4e47e320b8765a10658bee07dab314c @ pubchem.ncbi.nlm.nih.gov** Disponível em: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/periodic-table/#view=list>
6. YOUNG, Scott D. - **Chemistry of Heavy Metals and Metalloids in Soils**. ISBN 9789400744707.
7. ORIGINS, Their; USES, Their - **RETRACTED: Title page**. ISBN 9780128212790.
8. ANDRADE, Daiene; ROCHA, Marcia - A toxicidade do arsênio e a sua natureza. **Revista acadêmica Oswaldo Cruz**. 3:10 (2016).
9. **33 @ pubchem.ncbi.nlm.nih.gov** - Disponível em: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/element/33>
10. GENCHI, Giuseppe *et al.* - The effects of cadmium toxicity. **International Journal of Environmental Research and Public Health**. ISSN 16604601. 17:11 (2020) 1–24. doi: 10.3390/ijerph17113782.
11. **48 @ pubchem.ncbi.nlm.nih.gov** - Disponível em: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/element/48>
12. **27 @ pubchem.ncbi.nlm.nih.gov** - Disponível em: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/element/27>

13. **24 @ pubchem.ncbi.nlm.nih.gov** - Disponível em: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/element/24>
14. **29 @ pubchem.ncbi.nlm.nih.gov** - Disponível em: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/element/29>
15. **80 @ pubchem.ncbi.nlm.nih.gov** - Disponível em: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/element/80>
16. **42 @ pubchem.ncbi.nlm.nih.gov** - Disponível em: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/element/42>
17. **28 @ pubchem.ncbi.nlm.nih.gov** - Disponível em: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/element/28>
18. GENCHI, Giuseppe *et al.* - Nickel: Human health and environmental toxicology. **International Journal of Environmental Research and Public Health**. ISSN 16604601. 17:3 (2020). doi: 10.3390/ijerph17030679.
19. **82 @ pubchem.ncbi.nlm.nih.gov** - Disponível em: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/element/82>
20. **34 @ pubchem.ncbi.nlm.nih.gov** - Disponível em: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/element/34>
21. KIELISZEK, Marek - Selenium. **Advances in Food and Nutrition Research**. ISSN 10434526. 96:2021) 417–429. doi: 10.1016/bs.afnr.2021.02.019.
22. **23 @ pubchem.ncbi.nlm.nih.gov** - Disponível em: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/element/23>
23. **30 @ pubchem.ncbi.nlm.nih.gov** - Disponível em: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/element/30>
24. CRESSWELL, H. - **Agriculture, Hydrology and Water Quality**. ISBN 0851995454.
25. ORIGINS, Their; USES, Their - **The Periodic Table: Nature's Building Blocks**. ISBN 9780128212790.
26. TUNÇELI, Adalet; TÜRKER, A. Rehber - Determination of palladium in alloy by flame atomic absorption spectrometry after preconcentration of its iodide complex on amberlite XAD-16. **Analytical Sciences**. ISSN 09106340. 16:1(2000) 81–85. doi: 10.2116/analsci.16.81.

27. BAG, Hüseyin *et al.* - Separation and speciation of Cr(III) and Cr(VI) with *Saccharomyces cerevisiae* immobilized on sepiolite and determination of both species in water by FAAS. **Talanta**. ISSN 00399140. 51:5 (2000) 895–902. doi: 10.1016/S0039-9140(99)00354-9.
28. MYSTRIOTI, C. *et al.* - Assessment of polyphenol coated Nano zero Valent iron for hexavalent chromium removal from contaminated waters. **Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology**. ISSN 14320800. 94:3 (2015) 302–307. doi: 10.1007/s00128-014-1442-z.
29. KAROSI, Roland *et al.* - Separation of chromium (VI) using complexation and its determination with GFAAS. **Microchemical Journal**. ISSN 0026265X. 82:1 (2006) 61–65. doi: 10.1016/j.microc.2005.07.005.
30. SAJID, Muhammad Saqib *et al.* - Leather Industry and Environment: Pakistan Scenario. **International Journal of Applied Biology and Forensics**. ISSN 2520-7318. 1:2 (2017) 20–25.
31. DIXIT, Sumita *et al.* - Toxic hazards of leather industry and technologies to combat threat: A review. **Journal of Cleaner Production**. ISSN 09596526. 87:C (2015) 39–49. doi: 10.1016/j.jclepro.2014.10.017.
32. MARET, Wolfgang - Chromium Supplementation in Human Health, Metabolic Syndrome, and Diabetes. **Metal ions in life sciences**. ISSN 15590836. 19:2019) 231–251. doi: 10.1515/9783110527872-015.
33. NUR-E-ALAM, Md. *et al.* - An overview of chromium removal techniques from tannery effluent. **Applied Water Science**. ISSN 2190-5487. 10:9 (2020) 1–22. doi: 10.1007/s13201-020-01286-0.
34. MOFFAT, Ivy *et al.* - Hexavalent Chromium in Drinking Water. **Journal - American Water Works Association**. ISSN 15518833. 110:5 (2018) E22–E35. doi: 10.1002/awwa.1044.
35. ZHITKOVICH, Anatoly - Chromium in drinking water: Sources, metabolism, and cancer risks. **Chemical Research in Toxicology**. ISSN 0893228X. 24:10 (2011) 1617–1629. doi: 10.1021/tx200251t.
36. MOKGOHLOA, Conny P. *et al.* - Speciation of inorganic chromium in river water by graphite furnace-atomic absorption spectrometry after chromabond NH₂ column based solid phase extraction. **International Journal of Environmental Analytical Chemistry**. ISSN 10290397. 00:00 (2020) 1–16. doi: 10.1080/03067319.2020.1779243.

37. ZHANG, Nan *et al.* - Chromium(III)-imprinted silica gel for speciation analysis of chromium in environmental water samples with ICP-MS detection. **Talanta**. ISSN 00399140. 75:2 (2008) 536–543. doi: 10.1016/j.talanta.2007.11.059.
38. CHWASTOWSKA, Jadwiga *et al.* - Speciation of chromium in mineral waters and salinas by solid-phase extraction and graphite furnace atomic absorption spectrometry. **Talanta**. ISSN 00399140. 66:5 (2005) 1345–1349. doi: 10.1016/j.talanta.2005.01.055.
39. LIANG, Pei; SANG, Hongbo - Speciation of chromium in water samples with cloud point extraction separation and preconcentration and determination by graphite furnace atomic absorption spectrometry. **Journal of Hazardous Materials**. ISSN 03043894. 154:1–3 (2008) 1115–1119. doi: 10.1016/j.jhazmat.2007.11.017.
40. ANDERSEN, Jens E. T. - On the GF-AAS determination of chromium in water samples. **Proceedings of the 6th IASTED International Conference on Environment and Water Resource Management, AfricaEWRM 2016**. AfricaEWRM (2016) 154–158. doi: 10.2316/P.2016.836-034.
41. **tanningdragoona @ www.alpharubicon.com** - Disponível em: <http://www.alpharubicon.com/primitive/tanningdragoona.htm>
42. **0f1b00593456ba163678709b2a9a32fa1331954d @ www.leathermag.com** - Disponível em: <https://www.leathermag.com/features/featurea-history-of-new-ideas-in-tanning/>
43. **c5db1b3a8f5dad518ede17f5bfdba403fef02d1 @ ctic.pt** - [s.d.].
44. **8da60bfb0fee156df6598b998cf640dc2c9f1bea @ www.aquanena.pt** - Disponível em: <https://www.aquanena.pt/quem-somos/>
45. **index @ austra.pt** - Disponível em: <https://austra.pt/>
46. **0894ea9f85cf141363569737dc07c89001c908b6 @ austra.pt** - Disponível em: <https://austra.pt/sirecro-sistema-recuperacao-cromio/>
47. VINCENT, John B. - New Evidence against Chromium as an Essential Trace Element. *lii* (2017) 2212–2219. doi: 10.3945/jn.117.255901.
48. VAIOPOULOU, Eleni; GIKAS, Petros - Regulations for chromium emissions to the aquatic environment in Europe and elsewhere. **Chemosphere**. ISSN 18791298. 254:2020) 126876. doi: 10.1016/j.chemosphere.2020.126876.

49. MINISTÉRIO DO AMBIENTE - Decreto-Lei n.º 236/98. **Diário da República n.º 176/1998, Série I-A de 1998-08-01**. N.º 176:1998) 3676–3722.
50. **perkin-elmer-aanalyst-800 @ www.labx.com** - Disponível em: <https://www.labx.com/product/perkin-elmer-aanalyst-800>
51. **11696 @ www.kwipped.com** - Disponível em: <https://www.kwipped.com/rentals/product/perkin-elmer-2000-icp-mass-spectrometer/11696>
52. BOSCHETTI, Wiliam - Alta Resolução Com Fonte Contínua E Forno De Grafite : Possibilidades E Aplicações Analíticas Alta Resolução Com Fonte Contínua E Forno De Grafite : Possibilidades E Aplicações Analíticas. 2016).
53. MARKIEWICZ, Barbara *et al.* - Chromium and its speciation in water samples by HPLC/ICP-MS - Technique establishing metrological traceability: A review since 2000. **Talanta**. ISSN 00399140. 132:December 2017 (2015) 814–828. doi: 10.1016/j.talanta.2014.10.002.
54. DOMINIK, Janusz *et al.* - Speciation and environmental fate of chromium in rivers contaminated with tannery effluents. **Engineering in Life Sciences**. ISSN 16180240. 7:2 (2007) 155–169. doi: 10.1002/elsc.200620182.
55. WILLIAMS NKPAA, Kpobari; OWHONDA WEGWU, Mathew; BASSEY ESSIEN, Eka - Heavy metals concentrations in four selected seafood from crude oil polluted waters of Ogoniland, Rivers State, Nigeria. **Scholars Research Library Archives of Applied Science Research**. 5:4 (2013) 97–104.
56. SOUSA, Eduardo Araujo DE *et al.* - Chromium distribution in an Amazonian river exposed to tannery effluent. **Environmental Science and Pollution Research**. ISSN 16147499. 23:21 (2016) 22019–22026. doi: 10.1007/s11356-016-7443-1.
57. JORDÃO, C. P.; PEREIRA, J. L.; JHAM, G. N. - Chromium contamination in sediment, vegetation and fish caused by tanneries in the State of Minas Gerais, Brazil. **Science of the Total Environment**. ISSN 00489697.207:1(1997)1–11.doi:10.1016/S0048-9697(97)00232-5.
58. DOMINIK, Janusz *et al.* - Water quality assessment and determination of pollution sources along the Axios/Vardar River, Southeastern Europe. **Chemosphere**. ISSN 16180240. 254:1 (2007) 159–173. doi: 10.1016/j.chemosphere.2020.126876.
59. **analises @ www.sm-castelobranco.pt** - Disponível em: <https://www.sm-castelobranco.pt>

castelobranco.pt/qualidade/analises.aspx

60. **c7e1f027cf51a8a2ec45b088fede4c0ae619c03f @ www.aguasdacentrolitoral.pt** - Disponível em: <https://www.aguasdacentrolitoral.pt/monitorizacao-e-qualidade-aa/>

61. **a08c13cd63f1be477a1b808e2e29dd63749e91c4 @ www.aquanena.pt** - Disponível em: <https://www.aquanena.pt/qualidade-da-agua/>

62. RENU, Kaviyarasi *et al.* - Molecular mechanism of heavy metals (Lead, Chromium, Arsenic, Mercury, Nickel and Cadmium) - induced hepatotoxicity – A review. **Chemosphere**. ISSN 18791298. 271:2021) 129735. doi: 10.1016/j.chemosphere.2021.129735.

63. KIM, Bo Mi *et al.* - Reductive Transformation of Hexavalent Chromium in Ice Decreases Chromium Toxicity in Aquatic Animals. **Environmental Science and Technology**. ISSN 15205851. 56:6 (2022) 3503–3513. doi: 10.1021/acs.est.1c07336.

64. KIMBROUGH, David Eugene *et al.* - A critical assessment of chromium in the environment. **Critical Reviews in Environmental Science and Technology**. ISSN 10643389. 29:1 (1999) 1–46. doi: 10.1080/10643389991259164.