

UNIVERSIDADE DE ÉVORA
MESTRADO EM QUÍMICA ANALÍTICA

*ESTUDO DA CONTAMINAÇÃO POR
CRÓMIO*

*NA ENVOLVENTE A UMA UNIDADE
INDUSTRIAL DE CURTUMES*

ELABORADO POR: António Alberto S. L. Frazão

ÉVORA

1997

Agradecimentos

Qualquer trabalho de investigação é sempre o resultado de inúmeras trocas de informação e opinião. É por isso da mais elementar justiça agradecer a todas as pessoas que colaboraram no Curso de Mestrado em Química Analítica da Universidade de Évora, realçando o papel do seu Coordenador, Professor Doutor Cruz de Morais, e do Doutor Eng.º Santos Arteiro que se disponibilizou sempre para acompanhar e orientar este trabalho.

Este trabalho não teria sido possível sem a disponibilidade do laboratório de análise de águas da UNESUL e da sua responsável, Dr.ª Ana Bela Lopes, onde foram efectuadas as análises.

Também à Câmara Municipal de Évora, nas pessoas do Sr. Eng.º Costa e da Eng.ª Paula Grenho, se agradece a disponibilidade que sempre demonstraram e pela disponibilização de alguns elementos referentes à ETAR de Nossa Senhora de Machede e por permitirem o livre acesso a esta.

As mesmas considerações são pertinentes no que se refere à Direcção Regional do Ambiente do Alentejo, nas pessoas do seu Director Regional, Dr. Filipe Palma, e da Eng.ª Maria José Santana, por terem concedido acesso a informação constante da Rede de Qualidade da Água.

Por fim, cabe agradecer ao Sr. Lidório, dono da empresa onde foi efectuado este trabalho de investigação, toda a informação disponibilizada acerca do processo de fabrico e o livre acesso às instalações fabris, sem o que a execução deste trabalho teria sido bastante mais difícil.

ÍNDICE

1	Objectivo	1
2	Introdução	2
2.1	O couro	2
2.1.1	Economia e uso	2
2.1.2	Peles de animais	3
2.1.3	Composição das peles	3
2.2	Curtume	4
2.2.1	Preservação e desinfecção de peles	9
2.2.2	Preparação das peles para curtimenta	9
2.2.3	Curtimenta	11
2.2.4	Curtimenta vegetal	12
2.2.5	Curtimenta mineral ao crómio	13
2.2.6	Acabamento	14
2.3	O Crómio	15
2.3.1	Ocorrência natural	15
2.3.2	Fontes de obtenção do crómio	16
2.3.3	Utilização do crómio metálico	16
2.3.4	Principais compostos de crómio	17
2.3.5	Estados de oxidação	18
2.3.6	Oxidação - Redução	23
2.3.7	Reacções de identificação do crómio	24

2.3.8	Toxicidade e Impacte Ambiental	26
2.4	Aplicações	30
3	Método de análise	31
3.1	Espectrofotometria de absorção atómica	31
3.1.1	Princípios básicos	32
3.1.2	Absorção atómica com forno de grafite	34
4	Parte experimental	35
4.1	Reagentes	35
4.2	Material e equipamento	35
4.3	Limpeza de material	36
4.4	Amostragem	36
4.4.1	Locais de colheita	37
4.4.2	Pré-tratamento da amostra	42
4.5	Preparação de padrões	43
4.6	Parâmetros instrumentais	44
5	Resultados	46
6	Conclusões e crítica	49
7	Conclusão	66
8	Bibliografia	67

I - INTRODUÇÃO

1. Objectivo

Com este trabalho pretende estudar-se a contaminação por crómio no meio envolvente a uma unidade industrial de curtumes e o impacte que a laboração do mesmo tem sobre o ambiente.

A laboração da unidade industrial, localizada em N. Sr^a. de Machede, no distrito de Évora tem como consequência a libertação de águas residuais que são canalizadas para a ETAR daquela localidade e em seguida para a Albufeira do Monte Novo, localizada no rio Degebe.

Foram seleccionados vários locais onde se efectuaram colheitas de amostras de água e de plantas com uma periodicidade previamente determinada e determinou-se a concentração de crómio em diferentes substratos, utilizando-se como método de determinação a absorção atómica com câmara de grafite.

2. Introdução

2.1 O couro

O couro é uma das mais antigas mercadorias transacionadas no mundo e a arte de obter o couro a partir de peles e couros crus antecede, por vários séculos, qualquer conhecimento de química. Foram encontrados pedaços de antigo couro egípcio, a que se atribui, pelo menos, a idade de 6 000 anos mantendo-se a cor e resistência destes couros consideravelmente preservadas.

Os métodos primitivos para a preservação das peles consistiam, provavelmente, na simples secagem ao ar e ao sol. Posteriormente notaram-se os efeitos conservativos de diferentes óleos. Mais tarde foram ainda observados os efeitos conservantes dos taninos presentes nas folhas, ramos e cascas de certas árvores, libertados após maceração em água [3].

2.1.1 Economia e uso

O curtidor de couros gasta 50% dos custos globais na compra de peles e 40% na compra de materiais de curtimenta e na mão-de-obra. Por isso, a indústria do couro está constantemente pesquisando novas substâncias químicas para obter couros curtidos de melhor qualidade e a preço mais baixo.

O maior avanço implementado na indústria de couros foi, provavelmente, a aplicação prática do processo de curtimenta com crómio, introduzido em 1893. Com este processo, a operação de curtimenta foi muito acelerada, e conseguiu-se duplicar a resistência dos couros [54].

O processo de curtimenta vegetal demora entre dois e quatro meses, enquanto que o processo de curtimenta ao crómio reduziu este tempo para períodos entre uma e três semanas.

Assim, em virtude dos resultados deste processo, mais de 90% da produção de couro para sapatos é, nos dias de hoje, obtido pelo processo de curtimenta ao crómio.

A utilização principal da curtimenta vegetal, no presente, encontra-se no tratamento de couros pesados, como o couro para solas e correias; por isso, este antigo processo de fabrico ainda

hoje é amplamente empregue. Além do mais, a maior parte dos calçados que hoje se fabricam usa couro que sofreu algum tipo de curtimenta vegetal.

Em Portugal continental, de acordo com dados do Instituto Nacional de Estatística, no ano de 1989, existiam 103 estabelecimentos de curtimenta de peles localizados principalmente nos distritos de Santarém (com 68 estabelecimentos industriais), do Porto (com 14 estabelecimentos industriais) e de Braga (com 4 unidades fabris). No Alentejo estão referenciados, de acordo com a mesma fonte, três estabelecimentos industriais com actividade de curtimenta de peles no distrito de Évora, dois em Beja e um no distrito de Portalegre.

Num levantamento de campo efectuado pela Direcção Regional do Ambiente e Recursos Naturais do Alentejo em 1992, foram referenciadas 16 empresas com actividade de curtimenta de peles, sendo uma no distrito de Portalegre, 5 no distrito de Beja e 10 no distrito de Évora [26].

De acordo com os dados do Instituto Nacional de Estatística referentes ao ano acima referido, os 103 estabelecimentos obtiveram um valor bruto de produção estimado em $4,6 \times 10^7$ contos, empregando o sector cerca de 4 000 pessoas.

2.1.2 Peles animais

Tecnicamente o termo couro aplica-se à pele dos animais maiores, como touros, cavalos, vacas e bois enquanto que o termo pele é pertinente para cabras, carneiros, novilhos e animais menores [93].

As peles mais utilizadas são de vaca, carneiro, porco, cavalo e cabra. No entanto também são curtidas as peles de animais como o canguru, o crocodilo, a cobra, o lagarto, a avestruz, o tubarão, etc.

2.1.3 Composição das peles

As peles frescas têm na sua composição 60 a 70% de água, 30 a 35% de proteína, 2% de lípidos e cerca de 0,75% de minerais (cinzas). Encontram-se também pequenas quantidades de carboidratos, pigmentos e outras substâncias [32].

Cerca de 90% da matéria sólida é proteína e cerca de 90% desta é colagénio. Além do colagénio encontram-se presentes outras proteínas como sejam a queratina (cabelo), a elastina e a reticulina. As proteínas solúveis incluem glicoproteínas, albuminas e globulinas, as quais são removidas antes das operações de curtume.

A pele de um mamífero, como seja uma vaca ou uma ovelha é composta por três camadas principais [3,32]:

- uma camada fina exterior designada por epiderme, que constitui cerca de 1% da pele total. Contém pêlo, folículos pilosos e glândulas oleosas e sudoríparas;
- uma camada espessa intermédia designada derme, ou córion, que é densa e quimicamente resistente;
- uma camada interna adiposa, constituída essencialmente por tecidos gordos, designada por carnal.

Durante o processo de curtume, são retiradas a epiderme e o carnal. Este último não faz parte da pele e deve ser removido para assegurar a penetração dos produtos químicos que actuam no processo de curtimenta em ambos os lados do córion .

2.2 Curtume

A curtimenta tem a finalidade de preservar e aumentar a resistência do colagénio do córion, o que é o mesmo que dizer, efectuar a conversão da pele em couro, conferindo-lhe assim características tais como: resistência à tracção, porosidade, resistência à abrasão, facilidade de fabrico e atracção estética.

Na figura 1 apresenta-se a comparação entre as características de uma pele antes e após ser sujeita a curtume.

PROPRIEDADES	PELE OU COURO CRU	COURO CURTIDO
Flexibilidade	Perde a flexibilidade e torna-se dura e quebradiça.	Mantém a flexibilidade.
Durabilidade	Apodrece muito rapidamente.	Extremamente durável, não sendo atacado por bactérias.
Resistência à água	Absorve água e é facilmente permeável.	Possui grande resistência à água.
Acção de água fervente	Converte-se em gelatina por hidrólise.	Atacado com grande dificuldade.
Resistência mecânica	Boa.	Boa.

Figura 1 - Comparação entre as propriedades dos couros crus e curtidos [54].

A conversão de pele em couro, pode resumir-se em quatro etapas [23]:

- Preservação de pele - operação que tem por finalidade a conservação da pele até ser processada;
- Operações de ribeira - nesta operação retiram-se as camadas de epiderme e adiposa.
- Operações de curtume - nestas operações faz-se a conservação do colagénio por meios químicos.
- Operações de acabamento - secagem, aplicação de lubrificantes (gorduras), tintas e outros.

Nas figuras 2 e 3 aparecem esquematizados os dois principais métodos de curtimenta: a curtimenta vegetal e a curtimenta mineral com crómio, respectivamente.

PELES SALGADAS

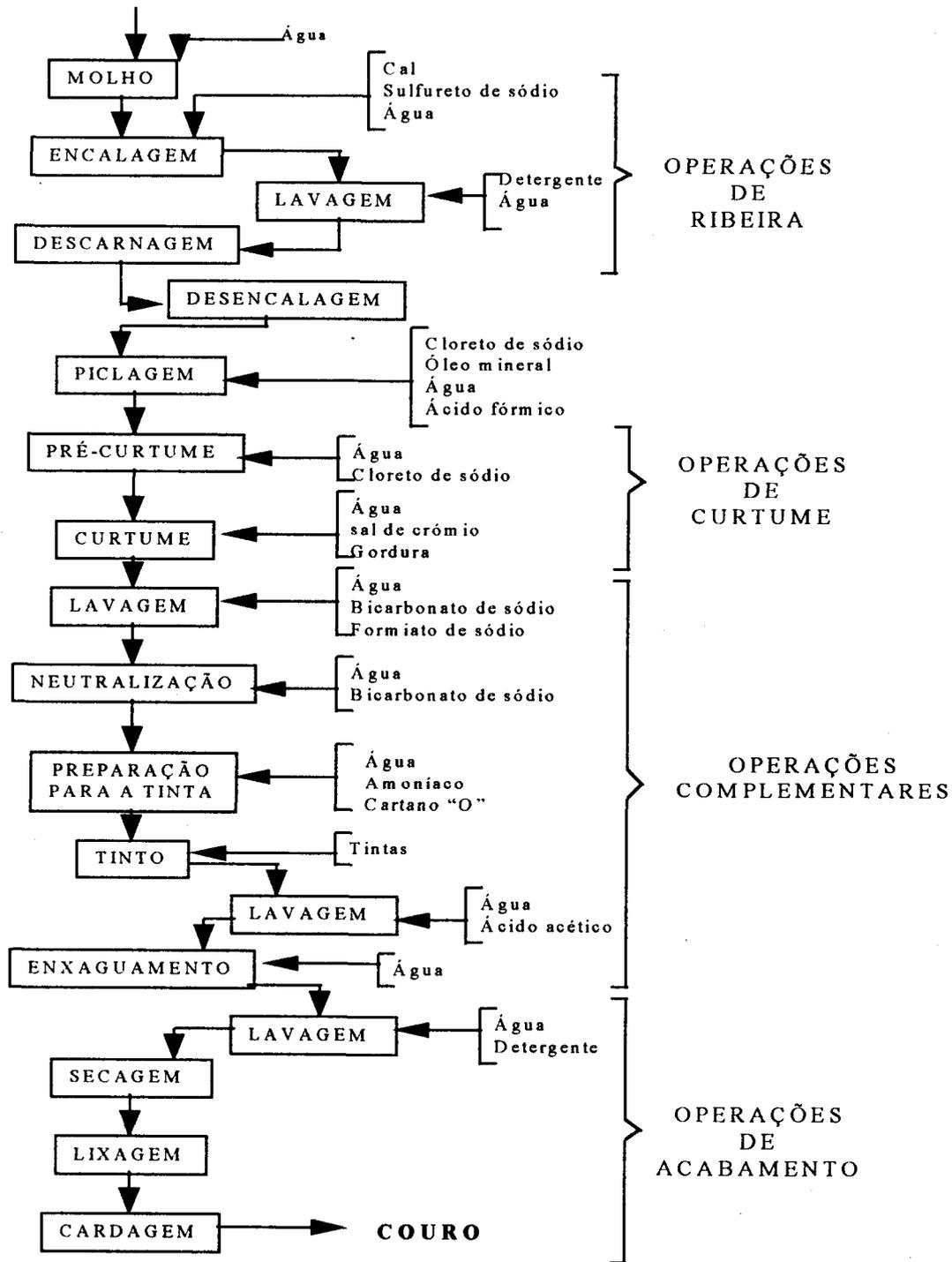


Figura 2 - Diagrama de fabrico de curtimenta mineral com crómio [26].

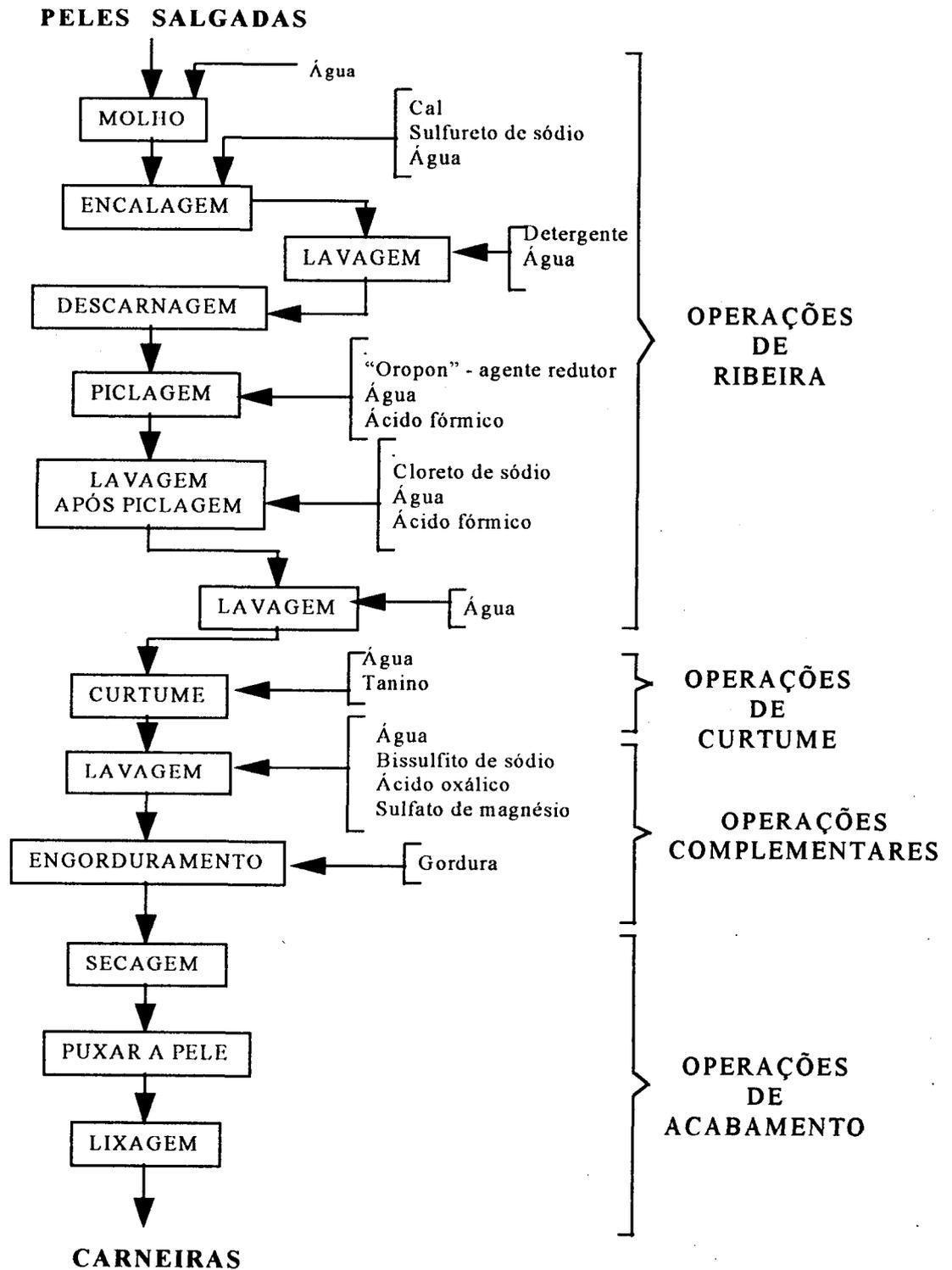


Figura 3 - Diagrama de fabrico de curtimenta vegetal [26].

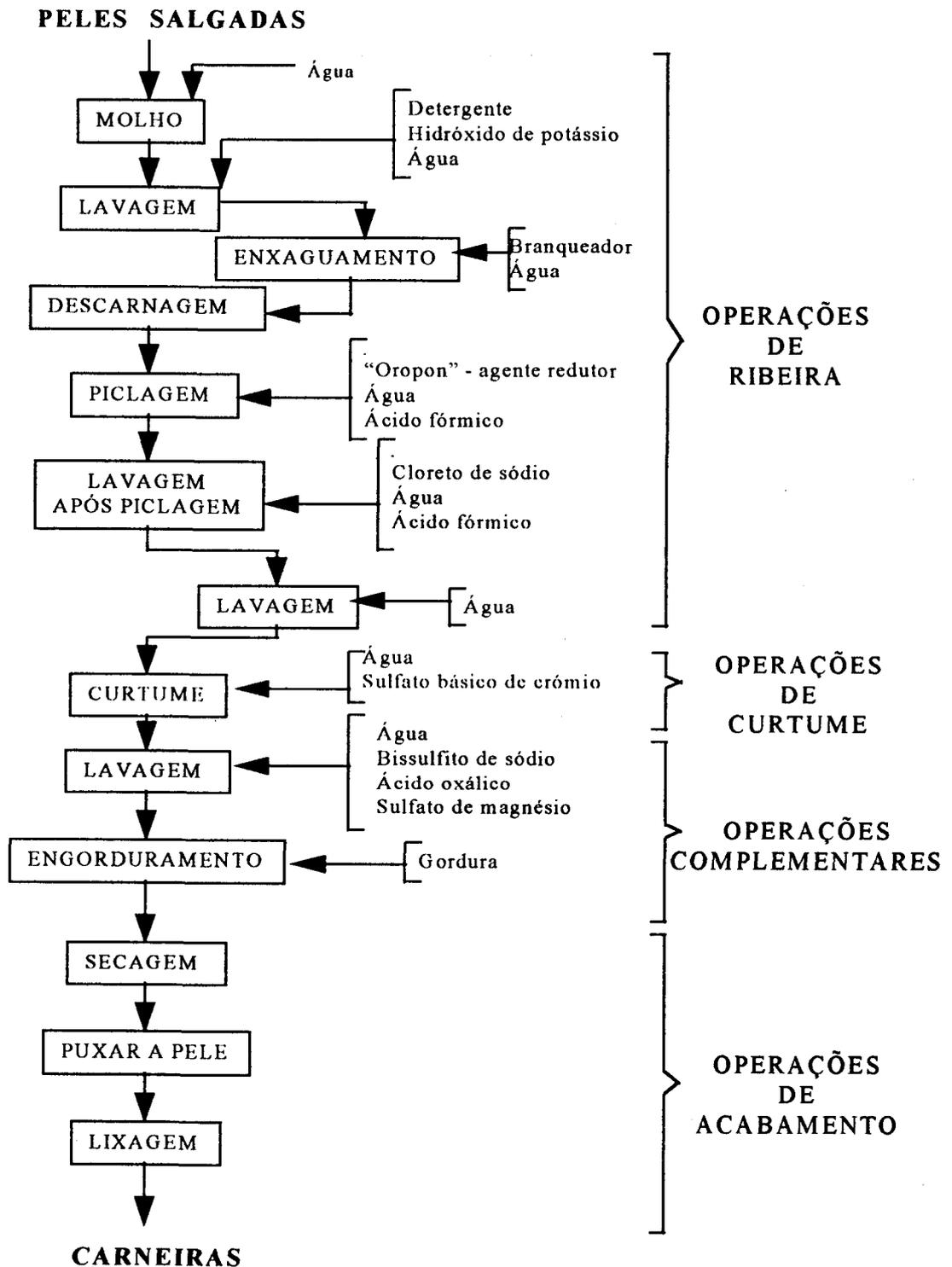


Figura 4 - Diagrama de fabrico para peles com pêlo usado na instalação fabril em estudo.

2.2.1 Preservação e desinfecção das peles

Em virtude de as peles cruas sofrerem rapidamente deterioração, é necessário adoptar certos processos de preservação, que impedem a acção bacteriana e conseqüente putrefacção, os quais são efectuados ainda no matadouro. Muitas irregularidades do couro curtido são provenientes de preservação ou armazenamento deficientes.

A preservação das peles, também designada por "cura", pode ser efectuada por vários processos: secagem ao ar, secagem forçada, salga, imersão em salmoura e refrigeração, no entanto, comercialmente, as mais utilizadas são a salga e a salmoura.

Na salga, as peles são empilhadas com o carnal para cima e em camadas alternadas de sal. As pilhas são dispostas de modo a haver drenagem apropriada da salmoura. Este método de cura consome pelo menos 3 a 4 semanas, durante o qual a pele perde grande parte da sua humidade por desidratação, e aumenta de peso, pela absorção do sal. A perda de peso devido à desidratação é maior que o aumento de peso e a pele retrai-se [3].

Na preservação pela salmoura as peles são imersas numa solução de sal em água onde permanecem até ficarem saturadas de sal.

A experiência mostrou a superioridade da cura pela salmoura, com a adição de um agente bactericida, sobre a cura pelo método tradicional da salga com sal grosso. A cura é mais rápida e uniforme, oferece maior protecção antes da curtimenta, não exige a lavagem das peles antes do remolho, e produz um couro com melhor textura.

2.2.2 Preparação das peles para curtimenta

As figuras 2 e 3 ilustram as etapas utilizadas na preparação das peles para a curtimenta do couro. Estas etapas podem ser agrupadas na seguinte sequência:

- I. As peles são abertas, examinadas, aparadas e classificadas;
- II. As peles são em seguida reverdecidas em água, por um período de 3 a 24 horas (é possível que, para os couros secos, o tempo necessário seja mais dilatado), e o carnal é removido por uma máquina equipada com um cilindro com lâmina helicoidal

(descarnadeira). O reverdecimento ou remolho é acelerado por agentes como o sulfureto de sódio e agentes surfatantes que aceleram a rehidratação e permitem que a hidrólise seja mais uniforme;

A remolhagem e a lavagem são muito importantes, uma vez que, caso não seja restaurada a humidade ou caso a pele seja remolhada em excesso, ficando mole, esta não responde apropriadamente às diferentes operações de curtimenta. Uma pele remolhada de forma apropriada contém cerca de 65% de água.

III. As peles são tratadas então com solução saturada de cal - encalagem - e certos aceleradores, como o sulfureto de sódio ou o sulfito de sódio e a dimetilamina, durante 3 a 7 dias para lhes retirar o pêlo. A encalagem é um método de afrouxar e remover a epiderme e os pêlos da pele crua, sendo usualmente feita em tanques com agitação, ou em tambores.

As peles são penduradas em conjunto e colocadas em tanques com água, solução de cal a 10% e sulfureto de sódio a 2% que actua como agente de aceleração. São também usados como agentes aceleradores ou activantes a dimetilamina e os cianetos.

As peles são removidas dos tanques diariamente, numa sequência de três a sete tanques: permanecem em cada um deles durante um dia passando depois para tanques com soluções preparadas nessa data. A encalagem pode ser reduzida a 24 horas nas peles leves.

Depois das peles sofrerem a encalagem, são usualmente colocadas num tanque com água quente, que tende a afrouxá-las e permite a remoção mais fácil dos pêlos na depiladeira. As peles, nesta máquina, entram em contacto com um cilindro provido de lâminas cegas, que raspam os pêlos e a epiderme soltos.

IV. Em seguida as peles são depiladas à máquina e raspadas à mão, operação que tem como função retirar a camada de gordura.

V. As peles limpas e depiladas são tratadas por agentes enzimáticos como a tripsina, durante várias horas para amolecimento e remoção da cal - purga e desencalagem.

A purga foi considerada durante muito tempo um dos mais misteriosos processos que ocorrem num curtume e, de longe, o mais desagradável.

O método antigo consistia em colocar as peles encaladas numa infusão quente de excrementos de cães ou de aves até desaparecimento da intumescência (abatimento). Investigações posteriores sobre o principal constituinte dos excrementos, a tripsina, levaram ao uso de materiais artificiais, tornando-se o processo conhecido como desencalagem biológica.

Nesta operação, pouco antes da imersão nas soluções tanantes as peles sofrem a purga ou desencalagem, em que se usa o sulfato ou o cloreto de amónio como agente de remoção da cal, e uma enzima proteolítica para a remoção e alteração de certas proteínas e a melhoria da coloração.

Por fim, depois de lavados, os couros crus estão prontos para a curtimenta.

2.2.3 Curtimenta

O processo de curtimenta ao crómio é um tanto diferente do processo ao tanino, e encontra-se representado na figura 2. A descrição é pertinente a um processo com um só banho.

- I. As peles preparadas sofrem, após a preparação, um processo designado por piquelagem e que consiste na imersão num banho de sal comum e ácido sulfúrico.
- II. As peles após piquelagem são tratadas com uma solução de dicromato de sódio.
- III. As peles saturadas pela solução de dicromato são tratadas com uma solução de tiosulfato de sódio num tambor (fulão) de redução.

O sal de crómio, resultante da redução do dicromato, é fixado nas fibras mediante a adição de borax às peles, operação que é efectuada num outro tambor.

Depois da lavagem, o couro está pronto para as operações de acabamento. Nos dois métodos de curtimenta, as operações finais são mais ou menos semelhantes.

2.2.4 Curtimenta vegetal

A curtimenta vegetal é utilizada principalmente para couros pesados de solas e correame e utiliza taninos, quer de origem vegetal quer mais recentemente taninos sintéticos ou sintanas. Estes últimos têm um uso crescente e com grande relevo actualmente, conforme fica evidenciado pela produção mundial de mais de 24 milhões de quilogramas anualmente[50], embora os extractos tanantes de origem vegetal continuem amplamente utilizados.

Os taninos são misturas de glicosídeos de diversos polifenóis. A acção que exercem é a de combinação com as fibras de colagénio das peles e entre as fibras de colagénio. Durante o processo de curtimenta, os taninos libertam açúcares. O pH a que a reacção ocorre é controlado pela adição de ácido sulfúrico.

As sintanas são produtos de condensação de fenóis sulfonados e de formaldeído, capazes de converter a pele animal em couro. São poucas as sintanas que não têm um grupo sulfónico ácido. Conforme o uso, as sintanas podem ser classificadas como agentes tanantes auxiliares, complementares ou substitutos. Até 1945, ano da introdução do primeiro tanino substituto (Orotan TV), todas as sintanas pertenciam às duas primeiras classes. Funcionavam como adjuntos e mordentes de corantes e eram usados para alveijamento do couro, para a solubilização dos taninos vegetais e para elevar a velocidade de reacção dos taninos naturais no couro[50].

Os taninos vegetais, na sua maior parte importados, usualmente na forma de extractos secos como o quebracho (da Argentina e do Paraguai), a acácia (da África do Sul e da África Ocidental) e a casca de eucalipto (da Austrália) podem ser divididos em dois grandes grupos, os catecóis e os pirogalóis, dependendo da substância resultante da fusão com uma base.

A curtimenta vegetal é realizada em diversos banhos curtientes, principiando pelos de concentração mais baixa, para evitar a supercurtimenta superficial, e passando, sucessivamente, para os mais concentrados. O processo de fabrico tem duração de cerca de um mês.

As peles curtidas são então imersas num tanque contendo extractos concentrados de tanino.

A proteína no agregado tem a capacidade de absorver grandes quantidades de tanino. As peles podem aumentar até 350% de peso no processo de curtimenta. Este material absorvido e combinado preenche os espaços vazios e enrijece o couro.

As peles entram primeiro nas soluções mais antigas, mais diluídas, para impedir a obstrução completa dos poros superficiais, o que impediria a subsquente penetração dos taninos das soluções mais concentradas. Vão em seguida passando sucessivamente pelas soluções de concentração cada vez maior, até emergirem, como couros completamente curtidos, da solução mais recente e, por isso, mais concentrada.

A razão entre a quantidade de solução e a quantidade de pele é mantida a mais baixa possível, usualmente de 6 a 4 Kg de solução por 1 Kg de pele.

Dada a morosidade destes processos tem-se efectuado pesquisas no sentido de acelerar o processo e reduzir a mão-de-obra necessária.

2.2.5 Curtimenta mineral ao crómio

Um par de sapatos obtido por curtimenta ao crómio consegue sobreviver a três pares de sapatos constiuídos por couro que sofreu curtimenta vegetal. Por isso, mais de 90% da produção mundial de couros leves são curtidos ao crómio [54].

Para condicionar os couros e as peles ao tratamento de curtimenta mineral, utiliza-se um processo prévio de piquelagem no qual as peles e os couros são tratados com soluções de ácidos, usualmente ácido sulfúrico, e de sal comum.

No processo ao crómio a combinação dos sais de crómio e as fibras da pele é muito mais rápida e ocorre sem o intumescimento que caracteriza a curtimenta vegetal. Por isso o couro curtido ao crómio é mais flexível e tem uma estrutura mais aberta. O couro curtido ao crómio é caracterizado por um elevado teor de proteínas originais da pele e de substâncias minerais, e por um baixo teor de materiais solúveis em água.

Em geral, divide-se a curtimenta ao crómio em dois processos: o processo a um banho, que usa o sulfato básico de crómio, e o processo a dois banhos em que se usa o dicromato de sódio [73]. O mecanismo de curtimenta ao crómio consiste na coordenação do crómio aos grupos carboxilo da proteína.

Ambos os processos têm por objectivo a ligação do ião Cr^{3+} às extruturas de proteína, o que se processa por estabelecimento de ligações cruzadas entre o ião e as proteínas.

No processo a um banho usa-se uma solução em que o crómio se encontra na forma de Cr(III), enquanto que no processo a dois banhos o crómio presente no dicromato necessita da acção de um redutor que provoque a passagem do estado de oxidação hexavalente ao estado trivalente. Isto consegue-se através da acção do dióxido de enxofre ou do tiosulfato de sódio, presentes no segundo banho.

O licor de crómio, para o processo a um banho, é feito usualmente pela redução de uma solução ácida de dicromato de sódio, pela adição lenta de uma solução de glicose ou burbulhando dióxido de enxofre, até que a redução do crómio esteja completa, de acordo com a seguinte equação:



No entanto actualmente, como é o caso da unidade industrial em estudo o crómio já pode ser adquirido no mercado sob a forma de sulfato básico de crómio.

Durante a piquelagem, em que as peles são mantidas numa solução de água e sal comum durante 5 minutos, e em seguida é adicionado ácido sulfúrico sendo as peles deixadas nesse banho por 12 horas aproximadamente.

Após a permanência nesse banho é adicionado ao mesmo sulfato de crómio numa concentração de cerca de 10 - 12 % relativamente ao peso das peles, e hidróxido de sódio, devendo a solução final ter um pH entre 3,5 - 3,8 e uma temperatura entre 30 e 35° C. As peles permanecem neste banho cerca de 6 horas.

2.2.6 Acabamento

Depois de se completarem as operações de curtimenta, o couro fica muito rígido se for seco rapidamente, não tolera dobras agudas e ainda não está apropriado para o seu uso normal. As fibras devem ser lubrificadas para adquirirem flexibilidade e suavidade.

Os materiais mais comuns usados no acabamento são os seguintes: ésteres de celulose, ceras, resinas, corantes, pigmentos, lacas, anti-sépticos e materiais diversos, como solventes, perfumes, sabões, óleos sulfonados, sais metálicos, plastificantes, ácidos e álcalis.

Quando o couro curtido não é liso, é raspado numa máquina com lâminas afiadas. Os couros obtidos por curtimenta vegetal são por vezes lavados e branqueados ou neutralizados. O branqueamento ou lavagem é feito em fulões contendo carbonato de sódio, hidróxido de sódio ou então ácido sulfúrico e água. Outros agentes alvejantes são também usados - bissulfito de sódio, ácido sulfuroso, soluções de sulfito de celulose e diversas sintanas.

A operação seguinte envolve a incorporação de óleos e graxas e é denominada de engorduramento. As soluções mais importantes utilizadas no engorduramento são os óleos sulfonados misturados a óleos crus, as gorduras naturais; as emulsões de óleos, sabões, ceras e resinas. O couro, seco ou húmido pode ser engraxado à mão ou em tambor rotativo. À mão, consegue-se um resultado mais uniforme.

A cor e o aspecto do couro acabado são conseguidos por uma combinação de tingimento e de operações de acabamento. O tingimento pode ser realizado com o engorduramento, ou pode ser feito antes ou depois do engorduramento. O método mais comum de tingimento emprega tambores rotativos providos de rodas e palhetas.

O couro acabado é então seco e encontra-se pronto a ser transformado em peças.

Na prática industrial, estas conversões e operações químicas são complicadas e requerem a experiência de operários qualificados. A fabricação de couro é um processo de engenharia que requer cuidadoso controle químico, para que se tenha assegurada a uniformidade dos produtos e o controlo da qualidade dos produtos finais.

2.3 O Crómio

2.3.1 Ocorrência natural

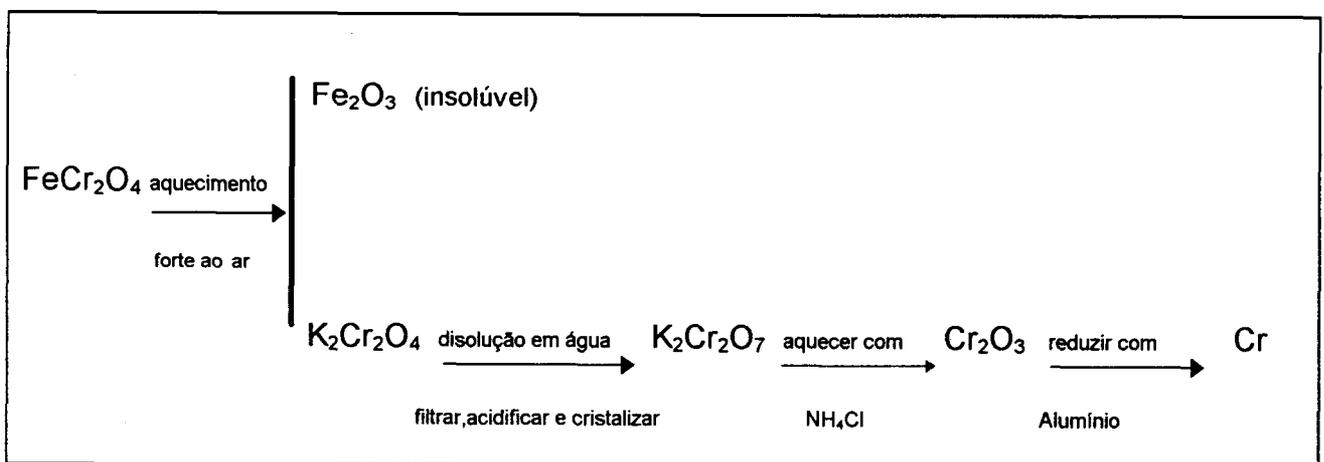
O crómio é o elemento de número atómico 24 na Tabela Periódica de Mendeleev e representa 0,02% da litosfera [REF. 4]. O seu nome deriva da palavra grega *KHRÔMO*, que significa cor, devendo-se este nome às diversas cores dos seus sais.

É um metal duro e quebradiço muito estável ao ar e na água, de densidade 7,1 e ponto de fusão 1765°C, de brilho metálico acentuado, e é susceptível de ser limado e polido. Não se oxida ao ar à temperatura normal. Resistente quimicamente, é atacado pelo ácido clorídrico.

Foi isolado em 1797 por Vaquelin decompondo uma amostra mineral de *crocoíte* recolhida nos Montes Urais [25]. Aparece na natureza sob a forma de dois minerais, a crocoíte, essencialmente formada por Cromato de Chumbo ($PbCrO_4$) de cor vermelho-amarelado e a cromite, um mineral de cromo e ferro ($FeCr_2O_4$) que apresenta cor negra. O cromo aparece também na natureza associado ao mineral berílio [$Al_2Be_3(Si_6O_{18})$] sendo o responsável pela cor verde nas esmeraldas.

2.3.2 Fontes de obtenção do cromo

O cromo metálico é produzido directamente a partir da cromite segundo o esquema [62]:



2.3.3 Utilização do cromo metálico

O cromo é utilizado na preparação de ligas metálicas (níquel ou ferro cromado a 10-20%) e fios de cromo utilizados como ânodo para a deposição de cromo sobre as peças metálicas (cromagem).

A cromagem ou revestimento de metais por deposição de crómio por electrólise, está muito vulgarizada. Protege melhor os metais que a niquelagem (revestimento com níquel), mas o revestimento pode ser removido pelo ácido clorídrico [83].

A cromagem dá aos objectos um polimento inalterável e muito brilhante, inoxidável ao ar húmido e extremamente resistente às intempéries. Um objecto cromado conserva o brilho por muito tempo, enquanto que um objecto niquelado o perde por vezes rapidamente.

A cromagem efectua-se mergulhando a peça a cromar num banho aquecido de dicromato de potássio, em presença de ácido sulfúrico. A electrólise é acompanhada de libertação violenta de gás produzido no cátodo, o hidrogénio, que arrasta um grande número de partículas líquidas que se espalham na atmosfera formando um nevoeiro acastanhado, bastante espesso, contendo até 60% de anidrido crómico. Nos operários que efectuam esta operação, as manipulações podem provocar acidentes por contacto da solução com tegumentos e projecção do líquido para os olhos e/ou a mucosa nasal.

2.3.4 Principais compostos de crómio

O crómio forma três séries de compostos que derivam, respectivamente, do protóxido, CrO , do sesqueóxido, Cr_2O_3 e do anidrido crómico, CrO_3 . Nos compostos derivados do protóxido o crómio apresenta estado de oxidação +2, nos compostos derivados do sesqueóxido apresenta-se como Cr(III) e nos compostos derivados do anidrido como Cr(VI) .

Apresentam-se alguns dos principais compostos com aplicação industrial, e seus derivados[24].

Anidrido crómico - O anidrido crómico, CrO_3 , prepara-se na indústria por tratamento do cromato de bário ou do cromato de chumbo com ácido sulfúrico.

O anidrido comercial apresenta-se sob a forma de massas cristalinas vermelhas, muito corrosivas e muito higroscópicas. É um oxidante enérgico, utilizado na indústria das matérias corantes.

É muitas vezes substituído pela mistura de dicromato de potássio e ácido sulfúrico.

Cromatos - O cromato de potássio, de fórmula K_2CrO_4 , é por vezes utilizado na tinturaria, no fabrico de tintas ou na indústria de curtumes.

O cromato de sódio, Na_2CrO_4 , é utilizado na preparação do verde de crómio (óxido de crómio), utilizado como pigmento.

O cromato neutro de chumbo ocorre na natureza como mineral de crómio, denominando-se crocoíte e foi pela primeira vez encontrada na Sibéria. O sal artificial é o amarelo de crómio. O cromato básico de chumbo, ou vermelho de crómio, é obtido por acção dos hidróxidos sobre o sal neutro.

Os cromatos, como por exemplo de chumbo, de zinco ou de bário, são muitas vezes utilizados como pigmentos, em particular na pintura de carroçarias de automóveis e de aviões, de papéis pintados, pinturas, couros, linóleos, porcelanas, cerâmicas, etc. Constitui o principal corante amarelo.

Dicromatos - o dicromato de amónio, $(NH_4)_2Cr_2O_7$, é utilizado em fotogravura e no fabrico de explosivos.

O dicromato de potássio, $K_2Cr_2O_7$, serve frequentemente como oxidante associado ao ácido sulfúrico.

O dicromato de sódio, $Na_2Cr_2O_7 \cdot 2 H_2O$, é deliquescente quando hidratado. Substitui o sal de potássio na maior parte das suas aplicações, porque é mais solúvel e menos dispendioso.

Alúmen de crómio - O alúmen de crómio, $Cr_2(SO_4)_3 \cdot K_2SO_4 \cdot 24 H_2O$, quimicamente é um sulfato duplo de crómio e potássio e é muito utilizado como mordente em tinturaria e na indústria de curtumes.

2.3.5 Estados de oxidação

O crómio pode apresentar os mais diversos estados de oxidação, o que se ilustra na figura seguinte [12]:

Número de carga	Compostos representativos
-2	$\text{Cr}(\text{CO})_5^{2-}$
-1	$\text{Cr}_2(\text{CO})_{10}^{2-}$
0	$\text{K}_6\text{Cr}(\text{CN})_6$, $\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_6)_2$
1	$\text{Cr}(\text{dipy})^+$
2	CrCl_2
3	$\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$
4	K_2CrF_6
5	CrF_5
6	CrO_2Cl_2 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$

Figura 5 - Alguns exemplos de compostos de crómio representativos dos vários estados de oxidação [62].

O estado de oxidação +3 é o mais importante no crómio; os sais de Cr^{3+} são extremamente estáveis, resistindo tanto à oxidação como à redução em solução ácida, sendo por isso os mais frequentes.

Os estados 0 e +1 são estabilizados por ligandos π , tais como CO e C_5H_5 , mas também existe um cianeto complexo de Cr^0 , $\text{K}_6\text{Cr}(\text{CN})_6$, um sólido verde que precipita quando se reduz a $\text{K}_3\text{Cr}(\text{CN})_6$ com potássio em amoníaco líquido [12].

Os estados de oxidação do crómio são: Cr(II) nos sais crómiosos, Cr(III) nos sais crómicos, os mais importantes, vizinhos do Fe (II) e do Al (III) e Cr(VI) nos cromatos e dicromatos.

Crômio (II) - Cr²⁺

Os sais com íons cromosos, Cr²⁺, são de cor azul. Aumentando o pH a cerca de pH 6,5 precipitam os sais básicos de coloração branca a azul. O hidróxido evolui muito rapidamente para laranja, castanho e por fim preto.

Os compostos complexos com NH₃ de cor azul, são pouco estáveis ao ar. Os complexos com o íon cianeto (CN⁻) são estáveis a pH 5 e com tiocianeto (SCN⁻) são de cor azul e instáveis.

Os íons Cr²⁺, são extremamente redutores pelo que não são encontrados em análise qualitativa.

Crômio (III) - Cr³⁺

Os íons crômico Cr³⁺ e cromoso CrOH²⁺, verdes ou violetas precipitam a pH 5 sob a forma de Cr(OH)₃ de cor cinzenta, redissolvendo-se a pH 12,5 obtendo-se CrO²⁻, de cor verde. O hidróxido de crômio, Cr(OH)₃, menos solúvel, por ebulição daquela solução, precipita totalmente.

O hidróxido de crômio apresenta-se muitas vezes no estado coloidal e flocula quando da precipitação dos hidróxidos de ferro e de alumínio, desde que estes se encontrem em grande quantidade. Pelo contrário, se o hidróxido de crômio for dominante, a floculação dos outros hidróxidos é retardada.

Compostos pouco solúveis

Os compostos de Cr (III) caracterizam-se por serem solúveis em água, sendo apenas o fosfato de crômio (CrPO₄) insolúvel, dissolvendo-se no entanto em ácido acético. O sulfato e o cloreto anidros dissolvem-se em água muito lentamente.

Complexos

É possível preparar complexos contendo os íons [CrCl₂]⁺ e [CrCl]²⁺ de cor verde; [CrSO₄]⁺, [Cr(SO₄)₂]⁻, [Cr(SO₄)₃]³⁻, bastante estáveis. O complexo com o íon acetato, ou com NH₃ são destruídos pela ebulição; com os íons oxalato, citrato, e cianeto são estáveis. A maior parte dos equilíbrios estabelece-se lentamente.

Crómio (VI) - Cr^{6+}

O estado de oxidação VI no crómio aproxima o seu comportamento ao do enxofre (VI) e ao do vanádio (V). A figura 6 mostra a localização do Cr (VI) e, em que as setas indicam um poder oxidante crescente.

	V a	VI a	VII a
↑	V (V)	Cr (VI)	Mn (VII)
		Mo (VI)	
		W (VI)	
		U (VI)	

Figura 6 - Localização do crómio relativamente a outros elementos com comportamento de oxidação-redução semelhante [62].

O óxido de crómio CrO_3 é muito solúvel em água e menos solúvel em ácido perclórico (HClO_4), e em ácido sulfúrico concentrados. O crómio (VI) não existe na forma de catião. O ácido crómico é um ácido forte devido aos valores de pK_a . Existe também na forma de iões condensados, principalmente $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ de cor laranja, e em menores proporções $\text{Cr}_3\text{O}_{10}^{2-}$ de cor vermelha e $\text{Cr}_4\text{O}_{13}^{2-}$ de cor castanha. O ião CrO_4^{2-} amarelo, existe apenas em meio básico.

Os cromatos em geral são sais pouco solúveis. Os cromatos de bário (BaCrO_4), de mercúrio (II) (HgCrO_4) e de chumbo (PbCrO_4) são pouco solúveis a pH 4. O cromato de prata (AgCrO_4) dissolve-se em solução de hidróxido de amónio e de ácido nítrico. Os sais de magnésio, zinco, cobre(II), manganês, ferro(II) e dos metais alcalinos são solúveis.

Na figura 7 apresentam-se os valores da constante de acidez dos principais ácidos do Cr (VI) [34].

Reacção			K
H_2CrO_4	\rightleftharpoons	$HCrO_4^- + H^+$	$10^{+0,26}$
$HCrO_4^-$	\rightleftharpoons	$CrO_4^{2-} + H^+$	$10^{-5,9}$
$Cr_2O_7^{2-} + H_2O$	\rightleftharpoons	$2 HCrO_4^-$	$10^{-2,2}$
$HCr_2O_7^-$	\rightleftharpoons	$Cr_2O_7^{2-} + H^+$	$10^{+0,85}$
H_2CrO_4	\rightleftharpoons	$HCr_2O_7^- + H^+$	Grande

Figura 7 - valores de K dos principais ácidos do Cr (VI) .

Na figura 8 está representada a solubilidade de vários hidróxidos de crómio em função do pH. Verifica-se que o crómio (III) precipita entre pH 6 e 14. A pH inferior a 6 redissolve-se podendo ser oxidado a crómio (VI) na presença das substâncias adequadas.

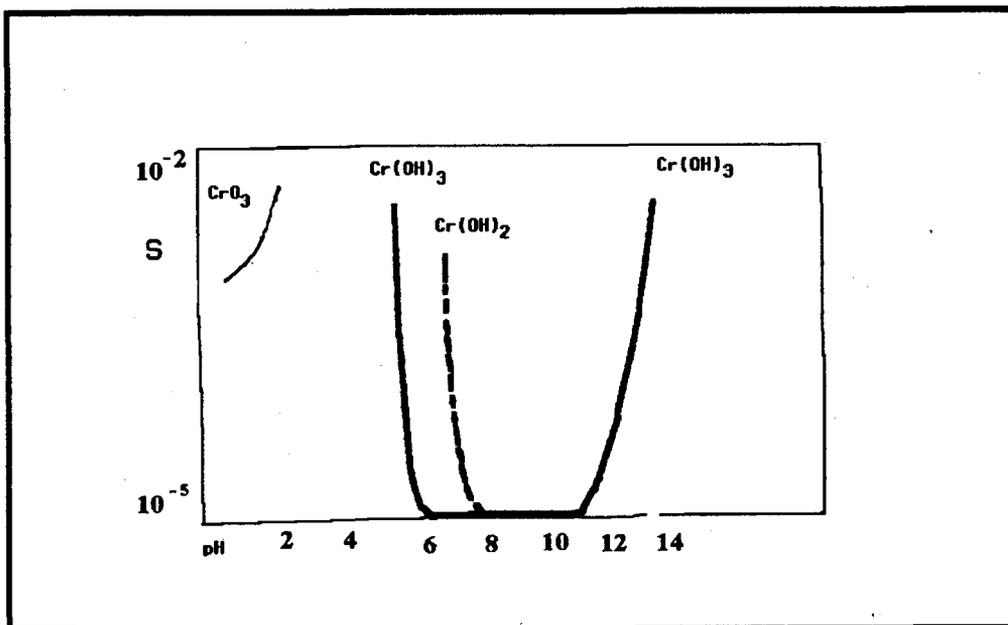
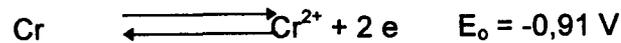


Figura 8 - Solubilidade dos hidróxidos de Cr (II), Cr (III) e do cromato de Cr (VI) em função do pH [16].

2.3.6 Oxidação-Redução

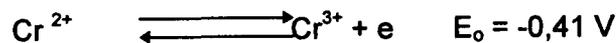
Cr⁰

O crómio metálico cobre-se de uma camada de óxido que actua como protector, passivando-o em meio nítrico. No entanto em solução aquosa de ácido clorídrico, é atacado segundo a reacção



Cr(II)

Os iões Cr²⁺ oxidam-se rapidamente ao ar passando a Cr³⁺:



Em solução de concentração 5 M, em HCl, o potencial normal, E₀ é -0,40 V, e em presença de ácido sulfúrico 0,2 N, é de -0,37 V.

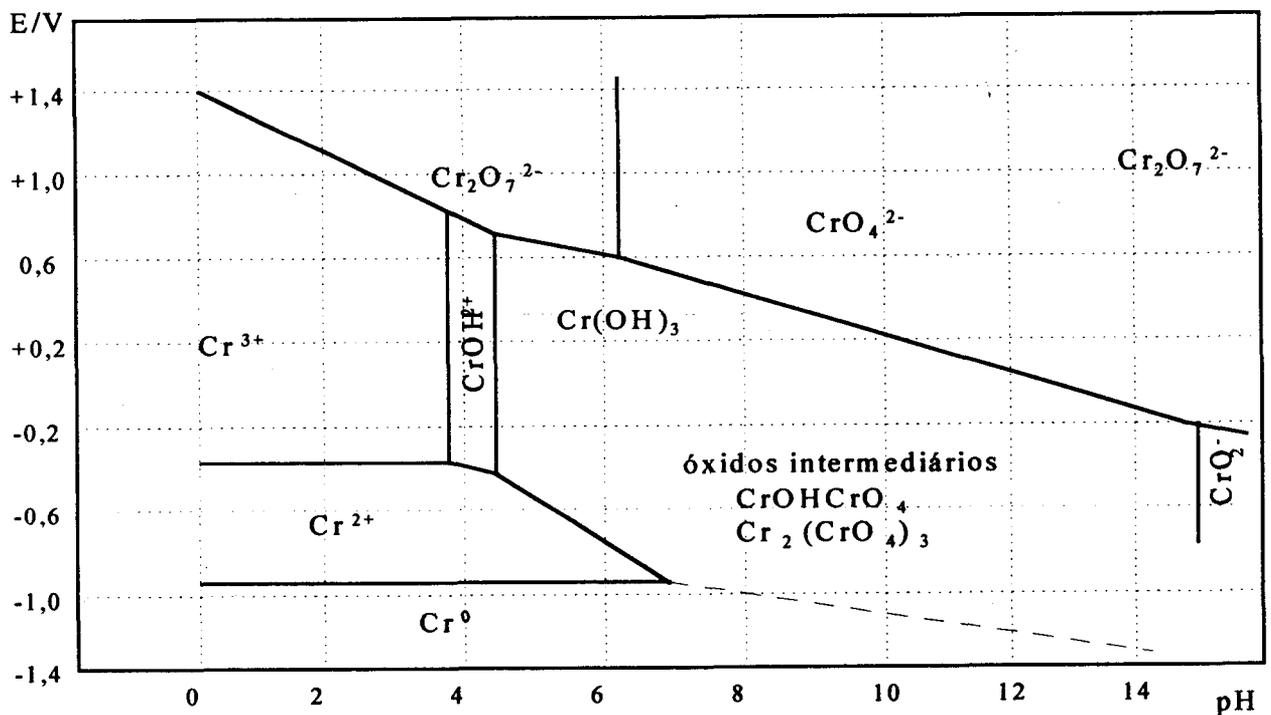
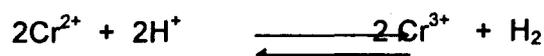


Fig. 9 - Potenciais de oxidação-redução dos sistemas oxi-redutores do crómio [16].

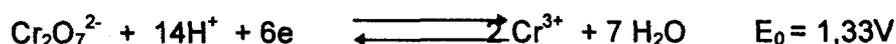
Em meio ácido os sais de Cr(II) são extremamente redutores, oxidando-se rapidamente ao ar. Reagem lentamente com os iões H⁺ segundo a equação:



mais rapidamente em presença de numerosos catalizadores, como a platina. Reduzem mesmo o ião NO_3^- a NH_4^+ ou o Sn^{2+} a Sn. O Cr^{3+} é reduzido a Cr^{2+} pelo zinco ou pela amalgama de zinco em meio ácido.

Cr (VI)

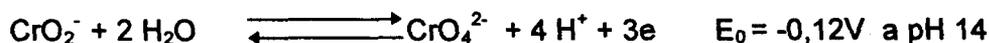
O crómio (VI) reduz-se a crómio (III) em meio ácido, sendo a reacção, para o ião dicromato traduzida pela seguinte equação:



Em meio fortemente ácido a reacção é muito rápida.

A pH 2 a reacção é lenta, sendo catalizada por Fe^{2+} , HAsO_2 , Sn^{2+} e $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$. A pH 4,5 ela é em geral muito lenta; os cromatos CrO_4^{2-} não são reduzidos a não ser pelos redutores fortes. Pelo contrário, o ião Cr^{3+} só é oxidado muito lentamente em meio ácido pelos oxidantes fortes como MnO_4^- em excesso e a quente.

O ião CrO_2^- , pelo contrário, quando existe em meio alcalino, é oxidado mais rapidamente.



Em meio alcalino, o crómio (III) é facilmente oxidado pelo cloro, bromo, água oxigenada, dióxido de chumbo, peróxido de sódio, e persulfatos.

2.3.7 Reacções de identificação do crómio

Reacções analíticas - Os compostos crómiosos, derivados do protóxido, são pouco importantes. Os compostos crómicos, derivados do sesquióxido, possuem um certo número de reacções que permitem a sua pesquisa em toxicologia. Os hidróxidos de potássio, de sódio e de amónia, formam um precipitado verde sujo de hidróxido de crómio bastante solúvel em excesso de reagente e precipitável à ebulição.

O dióxido de chumbo, actuando a quente na presença de excesso de alcali, forma cromato de chumbo solúvel, precipitável por adição de ácido acético.

e de amónia, formam um precipitado verde sujo de hidróxido de crómio bastante solúvel em excesso de reagente e precipitável à ebulição.

O dióxido de chumbo, actuando a quente na presença de excesso de alcáli, forma cromato de chumbo solúvel, precipitável por adição de ácido acético.

O persulfato de amónio por ebulição em solução com ácido sulfúrico, na presença de nitrato de prata como catalizador, provoca a oxidação total do crómio (III) que passa a cromato.

Os cromatos dos metais alcalinos são identificados por formarem cromato de prata vermelho (reacção com nitrato de prata), solúvel em ácido nítrico e em amónia; cromato de bário amarelo (por reacção com nitrato de bário), insolúvel nos hidróxidos; ou em cromato de chumbo amarelo (por reacção com nitrato de chumbo), solúvel nos álcalis e insolúvel, como o precedente, em ácido acético.

Os ácidos transformam os cromatos em dicromatos vermelho-alaranjados, segundo a reacção:

Os redutores, como o sulfureto de hidrogénio, anidrido sulfuroso, álcool, etc., transformam, em meio ácido e a quente, os cromatos em sais de crómio, de coloração verde.

Os cromatos e dicromatos reagem em presença de ácido sulfúrico com a difenilcarbazida, $[(CO(NH-NH-C_6H_5)_2)]$, em solução alcoólica a 2 ‰ ou acética a 1%, formando um complexo de coloração vermelho-violeta (Reacção de Cazeneuve) [76]. Nestas condições os catiões Cu^{2+} , Hg^{2+} , Ni^{2+} e Co^{2+} não reagem. Por seu lado o Fe^{3+} interfere originando coloração ou precipitado castanho, suprimindo-se esta interferência pela adição de ácido fosfórico. Nestas condições, o único ião susceptível de concorrer com aquela reacção é o molibdénio hexavalente.

Esta reacção, cuja sensibilidade é da ordem do μg , pode ser aplicada à pesquisa e doseamento do crómio, após prévia oxidação do Cr^{3+} a Cr^{6+} , sendo utilizada no doseamento do Cr (VI) por espectrofotometria do visível.

A oxidação do Cr^{3+} a Cr^{6+} é realizada por acção do persulfato de potássio, $(K_2S_2O_8)$, em meio ácido e na presença do ião prata como catalizador.

2.3.8 Toxicidade e Impacte Ambiental

O crómio é reconhecido como sendo um elemento traço essencial para o homem mas não para as plantas [1,2].

O crómio foi reconhecido como elemento essencial ao homem uma vez que se coordena com o ácido nicotínico e a glicina ou cisteína assumindo uma configuração octaédrica com os dois grupos do ácido em posição trans.

Este complexo tem um papel fundamental no factor de tolerância à glucose otimizando o efeito da insulina. Assim plantas que naturalmente assimilam crómio têm sido de há muito usadas como um remédio natural no tratamento do *Diabetes Mellitus*. A estrutura de complexo apresenta-se na figura 10.

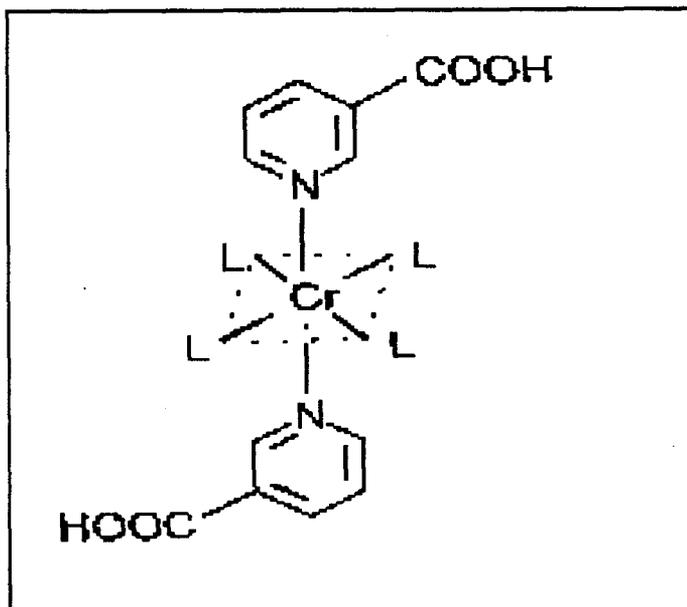


Figura 10 - Estrutura do GTF - Factor de Tolerância à Glucose [39].

Desde 1887 que alguns compostos do crómio, nomeadamente os dicromatos, foram citados como sendo responsáveis por algumas doenças no homem, nomeadamente ulcerações nos operários de uma fábrica de dicromato, descritas por Cumming em 1887 e, depois disso, numerosos casos análogos foram assinalados.

Muitas vezes têm sido identificados como estando na origem de intoxicações profissionais em consequência da formação de micronevoeiros durante as operações de cromagem, ou de contacto com tegumentos e mucosas na ocasião das

suas numerosas utilizações industriais (preparação de couros, aplicação de mordentes nos têxteis, síntese orgânica, etc.).

De 1906 a 1922, um inquérito numa fábrica de crómio e de cromatos de Merseburg, realizado sobre 210 operários, permitiu verificar que só 25% dos operários não estavam atingidos por ulcerações ou perfurações.

Em França, de 1927 a 1940, registaram-se 71 casos de doenças profissionais provocadas pelo ácido crómico e cromatos alcalinos, dos quais 38 foram atribuídos ao ácido crómico e 33 ao dicromato de potássio. A cromagem electrolítica de metais e o emprego dos dicromatos deram lugar a 5 declarações em 1940 (dermatites e lesões nos dedos).

Estas intoxicações profissionais são tipicamente intoxicações crónicas. Também já se observaram, mas muito mais raramente, intoxicações agudas resultantes de descuidos ou, por vezes, de ingestão com fim suicida. Por vezes mesmo, como numa observação efectuada por Ducatel, o dicromato de potássio tem sido administrado com fins criminosos [21].

Enquanto que o Cr (VI) na forma de ião cromato CrO_4^{2-} , tem sido encarado pelos investigadores como potencialmente carcinogénico o crómio (III) é indispensável ao homem.

Dada a difusão do emprego dos cromatos na indústria, trata-se de um problema de higiene industrial de grande actualidade. Do ponto de vista da toxicidade crónica é necessário sublinhar que segundo as estatísticas alemãs e americanas, a mortalidade por cancro de pulmão é cerca de 15 vezes mais elevada nos operários expostos aos cromatos do que na população em geral. Os cromatos surgem, assim, como produtos suspeitos de poderem exercer acção cancerígena.

O cancro nasal é uma doença relativamente rara, com incidência anual nos países europeus que varia entre 0,5 a 1,5 por 100 000 homens e 0,1 a 0,5 por 100 000 mulheres.

Sendo em geral uma doença fatal, tem vindo a constatar-se o aumento da sua incidência na população, facto que tem sido atribuído a diversos factores. Entre eles conta-se o "snifar", a exposição a radiações, a exposição a atmosferas com crómio ou níquel, ao gás de mostarda e aos conservantes de madeira [7].

Foi assim verificado um aumento de risco de cancro nasal em sapateiros, trabalhadores têxteis, trabalhadores da indústria de tratamento de superfície, trabalhadores da construção, agricultores e várias outras ocupações que implicam a exposição a grandes quantidades de poeiras, orgânicas ou inorgânicas, contendo crómio.

As observações clínicas justificam a fixação para um teor muito baixo do limite máximo tolerável nas atmosferas industriais para exposições repetidas. O teor geralmente admitido é somente de 0,1 mg/m³ [24]. A norma portuguesa NP-1796 estabelece um valor máximo de concentração dos compostos hexavalentes de crómio nos locais de trabalho de 0,05 mg/m³ expressos em Cr. Para o crómio metálico e os compostos de crómio (II) e (III) a mesma norma portuguesa estabelece um teor na atmosfera dos locais de trabalho de 0,5 mg/m³, enquanto que para o cromato de ter-butilo estabelece um valor de 0,1 mg/m³ [89].

A intoxicação pelos sais de crómio foi estudada experimentalmente por D. Brard no cão. Se os sais inorgânicos de crómio (III) parecem pouco tóxicos, os cromatos e os dicromatos, em contrapartida, provocam modificações profundas da fórmula hematológica, observando-se sobretudo hiperleucocitose.

No cromismo crónico nota-se ainda uma diminuição de hemácias que atinge 40%. É o que explica a anemia muitas vezes observada nos operários que manipulam os sais de crómio nas fábricas de curtumes e nas empresas de tratamento de superfície.

Os cromatos também são venenos meta-hemoglobinizantes. O exame do sangue é bastante importante nas intoxicações profissionais provocadas pelos derivados do crómio.

Na figura 11 apresentam-se as quantidades de cromato de potássio encontradas nos órgãos de indivíduos que sucumbiram após a aplicação acidental de pomada de cromato de potássio em vez de enxofre [24].

	Quantidades de cromato de potássio encontrados em mg			
	Morte sobrevivendo em:			
	50 horas	6 dias e meio	10 dias e meio	14 dias
Fígado e rins	55	10	18,7	20
Pulmão e baço	30	10	20	26,6
Estômago, intestinos e conteúdo	-	-	-	8,7
Cérebro	7,5	2,5	6,7	4,6
Urina	Vestígios	2,4	7,0	2,4

Figura 11 - Localização do crómio absorvido no homem em indivíduos expostos acidentalmente à aplicação de pomada contendo aquele composto [24].

São muito numerosos os casos de contaminação do ambiente por metais pesados. Algumas das fontes de contaminação podem ser naturais como é o caso do solo de alguns locais (os serpentinitos silico-hidratados têm na sua constituição valores elevados de crómio) ou devido a actividade humana.

Especialmente importantes são as contribuições da actividade humana para o aumento dos teores de crómio na atmosfera devido às emissões dos automóveis, a centrais térmicas, a fundições, a incineração de resíduos, quer domésticos quer industriais, ou a actividade agrícola.

No entanto, actualmente, o controlo das emissões de partículas nos efluentes gasosos das fontes industriais, obrigatória pela legislação europeia e americana, com recurso a electrofiltros, precipitadores electrostáticos e lavagem de gases entre outros - tratamento cuja eficiência na remoção de partículas é superior a 95 % - bem como o declínio da utilização de pesticidas de base metálica na agricultura, têm vindo a ter e terão no futuro um impacto bastante positivo na redução da contaminação em vários países.

A utilização de condicionadores de solo contendo crómio, a deposição de resíduos provenientes da actividade mineira e industrial, a utilização de fertilizantes na agricultura, ou o espalhamento no solo de lamas orgânicas originadas nos processos de tratamento, quer de águas de abastecimento, quer de águas residuais, são outras contribuições importantes para o aumento do teor de metais pesados no solo.

A contaminação do ar e do solo contribuem de forma indirecta para a contaminação da água, quer superficial quer subterrânea. No entanto a principal contribuição é sem dúvida devida à descarga directa dos efluentes. O crómio ocorre nos sistemas aquático especialmente nas formas trivalente e hexavalente. A remoção do crómio (VI) é usualmente efectuada reduzindo-o a crómio (III) sob a forma de Cr(OH)_3 para o que se utilizam vários redutores.

2.4 Aplicações

O crómio apresenta-se sempre em quantidades muito pequenas em todos os substratos, com excepção dos aços, e em águas residuais provenientes de instalações industriais de tratamento de curtumes e de tinturaria e de águas lixiviadas de minas onde existam minérios deste metal.

O crómio puro é pouco utilizado na indústria, salvo no fabrico de aços especiais, sendo no entanto os seus derivados (especialmente o $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) muito utilizados, donde a sua importância económica e tecnológica crescentes.

É portanto natural a existência de crómio nas águas residuais, onde se apresenta sob a forma de crómio (VI) e de crómio (III). No entanto, nas águas de abastecimento este elemento aparece geralmente na forma de crómio (VI).

As características carcinogénicas do crómio (VI), fizeram com que as normas internacionais, americanas e europeias, fixassem o limite máximo de crómio numa água de abastecimento em 0,05 mg/l, valor muito inferior à dose considerada tóxica [17].

Considera-se que este elemento não deveria existir na água e é por esse motivo que o teor permitido é tão baixo, eliminando-se desta forma as águas contaminadas como possível fonte de abastecimento humano, pelo que a legislação francesa não permite que a água potável contenha crómio.

II - MATERIAIS E MÉTODOS

3. Métodos de análise

A determinação de metais em quantidades vestigiais exige o uso de métodos analíticos de elevada sensibilidade e exactidão, isentos de erros sistemáticos, e com precisão satisfatória. Outras características que importa salientar são o tempo de análise e a facilidade de execução, a possibilidade de automatização e o custo do equipamento necessário, as quais devem ser o mais favorável possível.

Tomando em consideração os requisitos anteriormente referidos, alguns dos métodos mais importantes usados na análise de metais vestigiais são: espectrofotometria de absorção atómica com chama ou com atomização electrotérmica, espectrometria de emissão atómica com plasma, colorimetria, análise por activação com neutrões térmicos, espectrometria de fluorescência de raios-X, espectrometria de massa e voltametria de redissolução anódica.

O crómio pode ser determinado por espectrofotometria de absorção atómica recorrendo à utilização de chama, quer de uma mistura de ar/acetileno quer de uma mistura de óxido nitroso/acetileno [9]. No entanto o método de referência constante, quer da bibliografia, quer dos "Standard Methods", e da legislação nacional aplicável à análise da água, considerando as baixas concentrações em causa, é a espectrofotometria de absorção atómica com câmara de grafite, pelo que foi este o método utilizado neste trabalho.

3.1 *Espectrofotometria de absorção atómica*

Este método é um dos mais vulgarmente utilizados em análise de rotina porque é rápido, sensível, preciso e apresenta limites de detecção geralmente da ordem dos $\mu\text{g/l}$. A sua precisão é quase sempre inferior a 1% para concentrações da ordem dos mg/l e, entre 1 a 5%, para concentrações da ordem do $\mu\text{g/l}$ [22].

O seu campo de aplicação é bastante vasto, pois pode ser usado para determinar cerca de 70 elementos da tabela periódica de Mendeleev, em vários tipos de amostras, como por exemplo, águas, ar, alimentos, solos, sedimentos, rochas, vidros e cerâmicas, tecidos e fluidos

biológicos, medicamentos, componentes electrónicos, ligas metálicas, etc. Além disso não requer frequentemente um tratamento muito complexo das amostras, e está sujeito a poucas interferências as quais estão bem identificadas [14].

3.1.1 Princípios básicos

Na espectroscopia de absorção atômica a radiação proveniente de uma fonte luminosa externa, emite radiação correspondente às riscas espectrais correspondentes à energia necessária para uma transição electrónica do estado fundamental a um estado excitado. Os princípios da técnica de espectroscopia de absorção atômica são fundamentalmente os mesmos da absorção molecular de radiação na zona do visível e ultravioleta, utilizadas para amostras em solução.

A espectrofotometria de absorção atômica baseia-se na medida da quantidade de radiação absorvida por átomos livres. A quantidade total de radiação absorvida depende, não só, do número de átomos presentes, mas também do grau de absorção.

O processo de absorção atômica envolve fundamentalmente as seguintes etapas:

- Uma lâmpada de cátodo oco emite energia radiante de comprimento de onda de ressonância do elemento em estudo, a qual passa através de uma chama ou de uma câmara de grafite aquecida electricamente. Dado que a radiação emitida não é absolutamente monocromática, um monocromador selecciona a linha de ressonância.
- O aquecimento produz uma população de átomos no estado fundamental, os quais absorvem energia proveniente da lâmpada (absorção de ressonância).
- A absorção dos átomos é medida pela diferença entre a intensidade da radiação, antes e depois da atomização da amostra.

Possui, em relação àqueles métodos a dificuldade acrescida de os espectros serem de riscas, sendo difícil a selecção de uma banda de emissão de menor largura que a de absorção e suficientemente intensa de forma a poder ser aplicável a lei de Beer - Lambert.

Esta lei estabelece que, dentro de determinados limites e em condições definidas, a relação entre a absorvância e a concentração de um dado elemento na amostra é linear, traduzindo-se matematicamente pela seguinte relação simplificada:

$$A = a b c$$

onde :

A- absorvância, definida como o logaritmo do quociente entre a intensidade da radiação da luz incidente (I_0) e a intensidade da radiação emitida (I);

a- absortividade molar;

b- percurso óptico;

c- concentração do elemento na amostra a analisar, a qual é proporcional ao número de átomos presente no meio absorvente, desde que se mantenham fixas a frequência, a pressão, a temperatura e a espessura do meio absorvente.

Na prática, verifica-se que esta relação nem sempre é aplicável, porque os atomizadores, geralmente usados como "célula da amostra", não permitem uma população de átomos homogénea.

É ainda de salientar o facto de, a partir da lei de Beer-Lambert, se poder constatar que a concentração do elemento na amostra é directamente proporcional à absorvância e não à percentagem de absorção.

Outro factor a considerar é a temperatura, dado que ela está estreitamente relacionada com a eficiência da produção de átomos livres.

Há que tomar em consideração que o método se encontra sujeito a interferências, não muito numerosas, mas que devem ser tomadas em consideração, até porque estando perfeitamente identificadas, existem métodos de remoção dos efeitos interferentes.

3.1.2 Absorção Atómica com Forno de Grafite

A tentativa de aumentar a sensibilidade desta técnica analítica levou ao emprego de câmaras de grafite. Com esta pequena peça os elementos podem ser determinados em concentrações mil vezes inferiores às concentrações detectadas quando se utilizava a absorção atómica com chama. A elevada sensibilidade da técnica com câmara de grafite tornou-a ideal para determinações de concentrações traço. Por outro lado a utilização da câmara de grafite requer apenas alguns microlitros de amostra, o que torna esta técnica aplicável quando se dispõe de quantidades muito pequenas de amostra para análise.

A câmara de grafite é uma peça que suprime a necessidade de um queimador para atomizar a amostra. A energia requerida para a atomização é fornecida fazendo passar uma corrente eléctrica através da câmara de grafite onde se colocou a amostra. A câmara é alinhada de forma a que o raio de luz incidente, proveniente da lâmpada passe através do centro do tubo de grafite quando esta se encontra incandescente, e portanto quando se está a vaporizar a amostra.

A câmara de grafite é o instrumento mais importante utilizado para aumentar a sensibilidade nas análises. É aplicável a uma grande variedade de tipos de amostras, e em alguns casos, podem-se analisar amostras sólidas sem necessidade de dissolução ou tratamento prévio. Os limites de detecção podem ir até ao picograma (10^{-12} g) para muitos elementos, permitindo determinar 64 elementos.

A câmara de grafite é um cilindro oco, aberto nas extremidades e que possui um pequeno orifício no centro através do qual se introduz a amostra. O tubo de grafite actua como uma resistência num circuito eléctrico. Quando se lhe aplica uma diferença de potencial, o tubo de grafite aquece. Controlando a diferença de potencial no circuito é possível controlar a temperatura que se obtém no tubo de grafite, sendo o valor máximo de cerca de 3 000 °C. Torna-se necessário um sistema de arrefecimento para garantir uma temperatura de segurança no exterior da câmara, o que se consegue fazendo circular água, que permite que a câmara arrefeça até à temperatura ambiente após a atomização da amostra, ficando disponível para a introdução de nova amostra.

Para prevenir a rápida deterioração devido às elevadas temperaturas obtidas e ao oxigénio do ar, faz-se circular um gás inerte que, não só, protege a câmara de grafite da oxidação, como também arrasta as substâncias presentes na matriz que se tenham volatilizado nos vários passos do processo de aquecimento.

O forno de grafite aquece a amostra numa sequência programável de temperaturas e de tempos. Em primeiro lugar a amostra é seca a aproximadamente 100°C por evaporação da água. Após a secagem a temperatura é elevada até um valor máximo possibilitado pela amostra, ao qual se dá a calcinação da mesma. Este processo de pré-atomização é extremamente importante no processo de análise. As determinações com forno de grafite estão sujeitas a interferências de várias ordens, tal como a absorção de radiação pelos diversos constituintes da matriz. Após a calcinação completa da amostra, a câmara é aquecida rapidamente a uma temperatura suficientemente elevada para permitir a atomização do analito. Em seguida procede-se ao seu arrefecimento durante alguns minutos [9].

4. Parte Experimental

4.1 Reagentes

- Ampola de cromato de potássio "Fixanal" (Riedel-de Haën).
- "Água Suprapura" - água purificada em aparelho de purificação de água para laboratório, modelo "Milli-Q 50" (Millipore).
- Ácido nítrico 65%, p.a. (Merck).
- Ácido clorídrico 37%, p.a. (Merck).

4.2 Material e equipamento

- Frascos de polietileno com 500 ml de capacidade.
- Balões volumétricos de vidro borossilicatado, classe A.

- Pipetas volumétricas de vidro borossilicatado, classe A.
- Balões erlenmeyer de vidro de classe A com 250 ml de capacidade.
- Aparelho portátil para medição do pH, modelo "pHep 2" (Hanna instruments).
- Espectrómetro de absorção atômica, marca Varian, modelo Spectr-AA, e respectivos acessórios.
- Lâmpada de cátodo oco para determinação do crómio (Varian).
- Sistema informático da IBM para gestão do espectrofotómetro de absorção atômica.

4.3 Limpeza de material

O material de vidro utilizado no laboratório assim como os frascos utilizados na colheita de amostras, antes de ser utilizado, foi mergulhado em solução de ácido clorídrico 20% (V/V), na qual permaneceu durante 24 horas, sendo em seguida retirado e passado por água destilada. Posteriormente foi mergulhado em ácido nítrico 20% (V/V) durante 24 horas e em seguida lavado abundantemente com água de qualidade "Suprapura". Os diversos balões, quer volumétricos quer os balões erlenmeyer foram guardados, completamente cheios de água de qualidade "Suprapura" [69].

4.4 Amostragem

A amostragem é uma das etapas mais importantes no decurso de uma análise. Qualquer erro sistemático introduzido nesta fase poderá conduzir a resultados inúteis e conseqüentemente a conclusões erradas. Verifica-se, por exemplo que muitos dos resultados obtidos em análise de elementos vestigiais, quer na água do mar quer em águas doces, antes de 1975, são actualmente vistos como obsoletos ou duvidosos, dado que não houve atenção especial nas técnicas de amostragem utilizadas [52]. Desta forma, e na medida do possível, procurou-se reduzir os erros de amostragem, procedendo da seguinte forma:

Usaram-se frascos de polietileno, que depois de lavados como descrito no ponto anterior, se enxaguaram com água do local de colheita (três vezes) e só depois foram cheios.

Nos diversos pontos na ribeira de Machede, a colheita foi feita à superfície e próximo da margem da ribeira. As colheitas efectuadas nas instalações fabris foram efectuadas da mesma forma que na ribeira, tendo-se retirado o líquido da superfície dos tanques. No furo deixou-se correr a água durante aproximadamente cinco minutos e só depois se recolheu para um frasco [49].

Nas instalações da ETAR de N. Sr.^a de Machede as amostras foram colhidas à superfície dos diversos tanques.

A colheita de plantas só feita efectuada uma única vez, quando o nível dentro da ribeira o permitiu, tendo-se efectuado em três locais diferentes. Estas foram colhidas manualmente e introduzidas nos frascos com água do local onde se encontravam.

Em cada local de colheita verificou-se o pH com um medidor portátil, a temperatura da amostra e do ambiente, e registou-se a hora de colheita.

As amostras foram transportadas em mala térmica e conservadas com ácido nítrico concentrado a $\text{pH} < 2$ e a 4°C , aproximadamente, até ao momento de análise [69].

4.4.1 Locais de amostragem

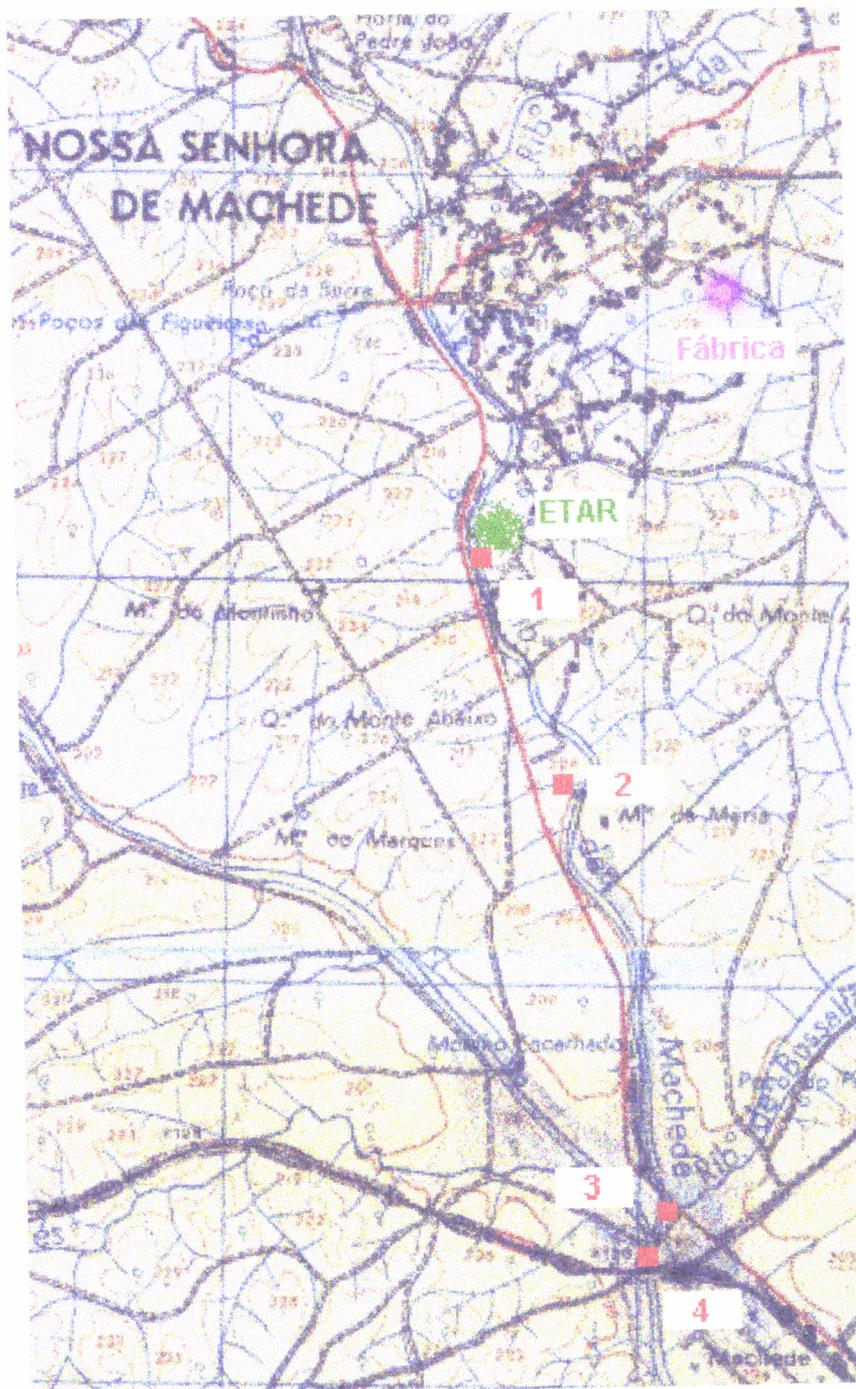
Foram colhidas amostras de água na ETAR de N.^a Sr.^a de Machede, quer à entrada quer à saída, e ainda na ribeira de Machede a qual desagua no rio Degebe.

Foram efectuadas colheitas de água e plantas nos locais assinalados no mapa nº2. A localização da unidade industrial e da ETAR apresenta-se no mapa nº1.

Os diversos locais foram identificados com um código correspondendo: a letra A às amostras de água, a letra P às plantas, e a letra F indica que se trata de amostras do poço e do furo.



Mapa 1 - Localização da ETAR de N^a. Sr^a. de Machede e da unidade fabril.



Locais de colheita:

- 1** - Na Ribeira junto à descarga da ETAR
- 2** - Junto a uma casa abandonada
- 3** - Ponte situada na estrada que liga a Vila à Estação da CP
- 4** - Ponte do caminho de ferro sobre a ribeira

Mapa 2 - Localização de alguns pontos de colheita, da ETAR e da unidade fabril.

Nas tabelas 1 a 4 faz-se a identificação dos locais de colheita indicando-se os valores dos parâmetros medidos em cada local e nas datas referidas.

Amostra	Descrição do local de colheita	Temperatura da água (°C)	Temperatura do ar (°C)	pH
A1	Ponte da estrada	16,0	16,0	7,0
A2	Ponte do caminho de ferro	13,0	15,0	7,0
A3	Banho de curtimenta do fulão	18,1	17,3	4,0
A4	Primeiro tanque de decantação - pré-tratamento na fábrica	17,3	16,5	7,0
F1	Água do furo da fábrica	12,0	16,3	7,0
A6	Primeiro tanque de oxidação da ETAR	18,2	16,5	8,2
A7	Segundo tanque de oxidação da ETAR	17,8	16,3	8,0

Tabela 1 - Identificação dos locais de colheita e dos parâmetros medidos no local para as amostras colhidas no dia 19/2/97.

Amostra	Descrição do local de colheita	Temperatura da água (°C)	Temperatura do ar (°C)	pH
A1	Ponte do caminho de ferro	22,0	20,5	8,8
A2	Ponte da estrada	22,0	20,5	8,8
F2	Poço, junto à casa abandonada	17,5	20,5	7,3
A3	Ribeira, em frente à ETAR	24,0	20,5	8,4

Tabela 2 - Identificação dos locais de colheita e dos parâmetros medidos no local para as amostras colhidas no dia 5/6/97.

Amostra	Descrição do local de colheita	Temperatura da água(°C)	Temperatura do ar(°C)	pH
A1	Entrada da ETAR	18,2	20,1	7,8
A2	Após gradagem	18,4	20,1	7,8
A3	Saída do decantador	18,3	20,1	7,9
A4	Ribeira, em frente à ETAR	18,0	20,1	8,2

Tabela 3 - Identificação dos locais de colheita e dos parâmetros medidos no local para as amostras colhidas no dia 16/6/97.

Efectuou-se uma única colheita de plantas em três locais diferentes, uma vez que quando se efectuaram colheitas no dia 19/2, a ribeira apresentava-se cheia não permitindo a colheita destas. Quando se aproximaram os meses mais quentes o nível de água diminuiu, o que permitiu a recolha de plantas. Estas foram colhidas nos locais indicados na tabela 4.

Amostra	Descrição do local de colheita	Tipo de planta
P1	Junto à casa abandonada	lémula
P2	Ponte da estrada	limos
P3	Ribeira, em frente à ETAR	lémula

Tabela 4 - Locais de colheita e tipo de plantas colhidas na ribeira de N^a.Sr^a. de Machede, em 5/6/97.

Uma vez que no ano de 1997 o número de dias de chuva foi elevado, a albufeira do Monte Novo registou a sua capacidade máxima nos primeiros meses de Inverno, que se manteve até aos meses de Verão. Não foi por isso possível efectuar a recolha de amostras na albufeira devido à falta de condições operacionais, pelo que se optou por efectuar recolhas apenas na foz da ribeira de Machede.

Sempre que as condições operacionais o permitiram as amostras de água foram colhidas mergulhando o frasco de colheita na água com a boca apontando no sentido da foz da ribeira.

Inicialmente introduzia-se uma pequena quantidade de líquido com que se lavava o frasco e de seguida era completamente cheio com a amostra para análise. Adicionou-se ácido nítrico de forma a obter um valor de pH inferior a dois.

De seguida os frascos eram etiquetados indicando-se data, local de colheita, hora, pH, temperatura ambiente e temperatura da água.

Os frascos foram transportados para o laboratório em mala térmica. No laboratório enquanto não se procedeu à sua análise foram conservados em frigorífico a temperatura inferior a 4°C.

4.4.2 Pré-tratamento da amostra

O pré-tratamento das amostras depende do tipo de água e do objectivo da determinação. Assim, águas com teores muito elevados de sólidos em suspensão e matéria orgânica requerem tratamentos que são desnecessários em águas límpidas. É também importante definir se se pretende determinar o metal em suspensão, total, dissolvido, ou fazer estudos de especiação.

Neste trabalho apenas se fizeram determinações de metal total.

Nestas determinações tomaram-se alíquotas de 100 ml ou de 50 ml, as quais foram digeridas com ácido nítrico concentrado a quente, conforme procedimento descrito em Standard Methods [69]. Juntamente com as amostras digeriram-se também brancos contendo água desionizada, para anular possíveis contaminações provenientes dos ácidos usados.

Segundo o Standard Methods, o método de digestão deve ser o mais simples possível, desde que eficiente para as amostras em estudo e compatível com o método analítico e metais a analisar. Por outro lado, e segundo a mesma fonte, o ácido nítrico dissolve vários tipos de amostras fornecendo uma matriz aceitável para análise por absorção atómica com e sem chama. As razões apresentadas, assim como a constatação de que aquele era o método adequado para as amostras em análise, justificaram a sua escolha.

No caso da análise das plantas recolhidas, o procedimento foi o seguinte:

1. Começou-se por retirar as plantas para dentro de tabuleiros onde se procedeu a uma lavagem prévia e à separação de folhas mortas e pequenos pedaços de troncos não pertencentes às plantas colhidas.
2. Retiraram-se as plantas destes para outros tabuleiros contendo água destilada onde se repetiram as operações anteriores de separação e lavagem.
3. Colocaram-se as plantas em água de qualidade "Suprapura" onde se lavaram por agitação.
4. Levaram-se à estufa em cadinho tarado, para secagem à temperatura de 110°C durante duas horas.
5. Após pesagem, incineram-se em mufla a 550°C durante uma hora.
6. Digeriram-se as cinzas em ácido nítrico concentrado durante 30 minutos, adicionando-se por fim água de qualidade "Suprapura", até se perfazer 25 ml, em balão volumétrico.

4.5 Preparação de padrões

A determinação da concentração de crómio nas amostras em estudo foi feita com base no método da curva de calibração, o qual consiste na comparação da concentração do analito na amostra com um conjunto de soluções padrão do mesmo elemento. Sendo uma determinação relativa, é necessário que o instrumento de medida seja sempre previamente calibrado para cada elemento que se esteja a analisar.

As soluções padrão foram preparadas em concentrações tais, que as respectivas absorvâncias se situassem no segmento linear da curva de calibração e numa gama que incluísse a absorvância da amostra.

Quando se verificou que a absorvância se situou acima dos valores para os quais se verifica a lei de Lambert - Beer, procedeu-se à diluição da amostra de forma a que aquele valor ficasse englobado na gama da absorvância dos padrões.

Preparou-se uma solução-mãe de concentração 1 000 mg/l em crómio, por dissolução do conteúdo de uma ampola de cromato de potássio, da marca Fixanal, em balão volumétrico com um litro de capacidade.

Uma vez que o espectrofotómetro de absorção atómica, responde linearmente até à concentração em crómio de 20 ng/ml, foi necessário preparar soluções intermédias entre a solução-mãe e uma solução padrão de trabalho com esta concentração.

O aparelho de absorção atómica na opção de Automix permite seleccionar os volumes de solução padrão e de solvente de forma a se obter as várias concentrações para construção da recta de calibração.

As soluções preparadas continham as seguintes concentrações em ng/ml de crómio:

1,00; 5,00; 10,00; 15,00; 20,00

As soluções padrão e a solução branco foram sempre acidificadas, a $\text{pH} < 2$, com ácido nítrico concentrado.

A preparação das diversas soluções a partir da solução mãe, foi feita diariamente, de modo a evitar deteriorações, e esta, foi conservada em frigorífico a uma temperatura próxima dos 4°C .

4.6 *Parâmetros instrumentais*

As condições operacionais do espectrofotómetro de absorção atómica foram optimizadas de acordo com o manual de operação do aparelho, fornecido pela Varian [68].

As condições instrumentais de trabalho foram as obtidas após optimização dos vários factores que afectam a razão sinal/ruído, e estão resumidas na tabela 5.

Parâmetros	Características
Intensidade de corrente da lâmpada	7 mA
Comprimento de onda	357,9 nm
Largura da banda	0,2 nm
Tempo de integração	1 s
Número de leituras	5
modo de operação	introdução automática da amostra

Tabela 5 - Condições instrumentais utilizadas para determinação de crómio.

O forno de grafite não sofreu um aquecimento contínuo, mas um aquecimento por degraus. Uma vez que os acréscimos de temperatura são diferentes, o tempo necessário para cada acréscimo também é diferente. Os vários passos de aquecimento apresentam-se na tabela 6.

	Temperatura (°C)	Tempo (s)
1	85	5,0
2	95	40,0
3	120	10,0
4	1000	5,0
5	1000	1,0
6	1000	2,0
7	2600	1,2
8	2600	2,0
9	2600	2,0

Tabela 6 - temperaturas e tempos de aquecimento do forno de grafite.

III - RESULTADOS

5. Resultados

As concentrações dos padrões e suas absorvâncias foram usadas para calcular a "melhor recta de calibração". A relação linear, obtida através do método dos mínimos quadrados, é a seguinte:

$$A = -0,02 + 0,049 \times C \text{ (ng/ml)}$$

coeficiente de correlação = 0,997

A partir das absorvâncias, e atendendo às diluições efectuadas calculou-se a concentração de crómio em cada amostra. Nas tabelas 7 a 10 apresentam-se os resultados obtidos.

Amostra	Descrição do local de colheita	Absorvância	Concentração mg/l
A1	Ponte da estrada	0,000	0,00
A2	Ponte do caminho de ferro	0,000	0,00
A3	Banho de curtimenta do fulão	3,266	$6,70 \times 10^4$
A4	Primeiro tanque de decantação - Pré-tratamento na fábrica	2,120	89,38
F1	Furo da fábrica	0,064	18,37
A6	Primeiro tanque de oxidação da ETAR	0,124	6,24
A7	Segundo tanque de oxidação da ETAR	1,129	48,10

Tabela 7 - Resultados da determinação da concentração de crómio nas amostras colhidas no dia 19./2/97.

Amostra	Descrição do local de colheita	Absorvância	Concentração mg/l
A1	Ponte do caminho de ferro	2,902	59,75
A2	Ponte da estrada	3,022	62,20
F2	Poço, junto à casa abandonada	0,952	19,95
A3	Ribeira, em frente à ETAR	0,903	38,69

Tabela 8 - Resultados da determinação da concentração de crómio nas amostras colhidas no dia 5/6/97.

Amostra	Descrição do local de colheita	Absorvância	concentração mg/l
A1	Entrada da ETAR	1,404	59,56
A2	Após gradagem	0,926	39,65
A3	Saída do decantador	0,467	20,73
A4	Ribeira, em frente à ETAR	0,396	17,58

Tabela 9 - Resultados da determinação da concentração de crómio nas amostras colhidas no dia 16/6/97.

Amostra	Descrição do local de colheita	Tipo de planta	concentração mg/g (p.s.)
P1	Junto à casa abandonada	lémula	29,67
P2	Ponte da estrada	limos	7,06
P3	Ribeira, em frente à ETAR	lémula	574,4

Tabela 10 - Resultados da determinação da concentração de crómio em plantas colhidas na Ribeira de Machede.

IV - DISCUSSÃO E CONCLUSÕES

6. Conclusões e crítica

Neste trabalho o método utilizado para determinar a concentração das amostras no elemento em estudo foi a absorção atômica com câmara de grafite, uma vez que as concentrações de crómio que eram expectáveis eram baixas.

Slavin concluiu que a espectrofotometria de absorção com câmara de grafite é a técnica mais adequada para a determinação do crómio em amostras colhidas no meio natural, uma vez que esta técnica possui limites de detecção entre os mais baixos e é menos dispendiosa que outras técnicas aplicáveis, além de ser de mais fácil utilização, sendo recomendável no entanto a utilização de uma lâmpada de halogéneo uma vez que as lâmpadas usualmente utilizadas, lâmpadas de deutério, não são suficientemente intensas a 357,8 nm, risca de ressonância do crómio.

Além disso é o método constante da legislação portuguesa para determinação deste elemento em águas superficiais (anexo III do Decreto-Lei nº 74/90) e em águas de abastecimento (anexo IX do Decreto-Lei nº 74/90). No que se refere a águas residuais a legislação portuguesa menciona que, "enquanto não forem publicadas normas regulamentares sobre o protocolo das determinações, aplicar-se-á o estabelecido na última edição dos Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater", do qual consta este mesmo método de análise [69, 87].

O método de absorção atômica é um método comparativo. A concentração do elemento na solução estudada da amostra em análise, é obtida por comparação com as concentrações rigorosamente conhecidas de soluções padrão, pelo que a qualidade dos padrões é fundamental para a exactidão da determinação.

Utilizam-se por isso na sua preparação metais muito puros que, por ataque ácido passem à forma de sais. Em alternativa devem ser utilizados produtos pró-análise de qualidade elevada.

Além da própria amostra e do equipamento instrumental utilizado, a preparação da amostra pode ser uma importante fonte adicional de erros.

A lei de Beer só se aplica se a radiação for monocromática. Como esta não se consegue na prática, torna-se necessário encontrar uma fonte que emita a linha de ressonância do elemento em estudo com uma largura consideravelmente menor que a largura da linha de absorção, com intensidade de radiação e estabilidade suficientes para permitir medidas exactas de absorção. Isto consegue-se com lâmpadas de cátodo-oco (fabricadas pela primeira vez por Walsh) ou com lâmpadas de descarga de vapor, ou com lâmpadas de multielementos e mais recentemente lâmpadas de descarga sem eléctrodos.

O atomizador é uma das partes fundamentais do sistema de emissão, devendo introduzir a amostra líquida na câmara com uma velocidade estável e reprodutível.

Na câmara de grafite pode ocorrer a sublimação do elemento em estudo devido ao facto de o gás estar mais quente junto às paredes da câmara que no seu interior, pelo que é de todo conveniente que o metal a determinar, permaneça junto das paredes desta.

Neste método pode ocorrer um tipo importante de interferência química, a formação de carburetos. Por reacção entre o metal a determinar e as paredes da câmara, ou entre este e eventuais compostos produzidos pela decomposição da amostra na forma de carbono finamente dividido, proveniente da queima de material biológico. [15].

Enquanto que o cromo pode ser determinado em numerosas amostras sem ter a interferência de outros elementos, o mesmo não acontece quando estiver simultaneamente em presença cromo e ferro ou níquel, sendo nesse caso a absorção consideravelmente reduzida.

O estado de oxidação do cromo é outro dos factores com importância na determinação deste elemento, uma vez que o cromo (III) apresenta uma sensibilidade maior que o cromo (VI) [39]. A sensibilidade pode ser aumentada pela adição à solução de 1% de fluoreto de amónio, 2% de cloreto de amónio ou 2 % de persulfato de potássio. Podem ainda ser utilizadas resinas de troca iónica para remover os iões contaminantes [9].

No entanto no presente trabalho tais adições não foram efectuadas pelo que poderá ter-se verificado a ocorrência de algumas destas interferências. Supõe-se no entanto, que à temperatura de atomização existente na câmara de grafite, seja previsível a existência apenas de cromo (VI) [63].

As interferências a considerar em absorção atômica podem ser agrupadas nas seguintes categorias: espectrais, químicas, de matriz, de ionização e não específicas. As interferências mais frequentes são as quatro últimas.

- As interferências espectrais raramente ocorrem em absorção atômica e acontecem quando uma linha de absorção, de um componente da matriz, se sobrepõe à linha de ressonância do analito, na gama espectral de emissão da fonte de radiação.

A anulação deste tipo de interferência pode ser feita usando um comprimento de onda alternativo, eliminando a interação por extração do interferente, ou ainda, igualando a matriz da amostra à matriz dos padrões e branco, por adição de uma quantidade igual de interferente [31].

- As interferências químicas ocorrem quando um cátion ou anião da amostra reagem com o elemento em análise, alterando assim a quantidade de átomos neutros livres obtidos por atomização. Este tipo de interferência pode ser anulado, aumentando a temperatura, por adição de um modificador químico que reaja preferencialmente com o interferente libertando o analito, ou ainda, usando o método da adição de padrão, como descrito para a determinação do cálcio em presença do anião fosfato [31]. No entanto, à temperatura da chama, pensa-se que estas interferências serão minimizadas.

- As interferências físicas ou de matriz são causadas pela diferença entre as tensões superficiais e viscosidades das amostras, relativamente aos padrões.

A redução deste tipo de interferências pode ser feita igualando a matriz dos padrões à da amostra, usando o método de adição de padrão, ou ainda extraindo o analito da matriz interferente, com um solvente adequado.

- As interferências de ionização ocorrem quando a temperatura produzida na câmara de grafite, é suficientemente elevada para provocar a ionização dos átomos do analito, como referido para o magnésio, cálcio e estrôncio por Gonçalves, (1983). A extensão em que ocorre a ionização depende do potencial de ionização do elemento, da temperatura da chama e da presença nesta de outros elementos mais facilmente ionizáveis.

A redução deste tipo de interferência pode ser feita adicionando um supressor de ionização (elemento mais facilmente ionizável que o analito), ou igualando as matrizes da amostra e padrões.

Desconhece-se qual a extensão destes efeitos nas condições operatórias utilizadas.

- As interferências não específicas são normalmente referidas como absorção de fundo e são causadas por absorção molecular ou por dispersão da energia proveniente da fonte de radiação, devidas por exemplo à existência de partículas de sais na chama.

A compensação deste tipo de interferência pode ser feita igualando a matriz dos padrões à das amostras, pelo menos nos seus componentes principais, ou usando uma fonte contínua de correcção de ruído de fundo, como por exemplo, uma lâmpada de deutério.

Além destas são referidas na norma portuguesa [92] várias outras possíveis interferências.

Pela análise de todas as possíveis interferências atrás referidas e tendo em consideração a complexidade da matriz em que o elemento a determinar se encontra incorporado considera-se que deveria ter sido utilizado para a sua determinação o método da adição de padrão, referido na norma portuguesa como "método de determinação por adição de quantidades conhecidas".

Nas condições existentes no organismo, o crómio pode existir nos estados de oxidação (VI) e (III), a pH 7. A este pH, o Cr (III) existente apenas pode ser absorvido pelo organismo, e utilizado por este, na forma de complexos orgânicos.

O crómio é um sensibilizador de contacto responsável pela incidência de dermatites na saúde ocupacional. O ião cromato por seu lado, é precursor de alergias, sendo capaz de penetrar na pele directamente, em contraste com o crómio (III) [28].

O Cr (VI) na forma de anião passa mais rapidamente através das membranas celulares que o catião Cr(III), utilizando os canais dos aniões para aceder ao interior das células. Desconhece-se qualquer mecanismo de transporte para o crómio (III) não complexado, quer nos organismos procariotas, quer nos organismos eucariotas.

Alguns estudos mostram que a ligação do Cr(III) pode alterar a permeabilidade das células, implicando o aumento crescente na mutagenese. Por exemplo a complexação do crómio

trivalente com ligandos hidrófobos resulta em níveis de alteração do DNA semelhantes aos produzidos por iguais concentrações em ião cromato [80].

No que se refere à assimilação de Cr(VI) pelas células, a mesma parece à partida ser contrariada pela metaestabilidade do ião cromato em condições fisiológicas uma vez que a pH 7 tende a ser reduzido a Cr(OH)₃ pelos compostos orgânicos [39].



No entanto o facto de serem necessários para esta redução 3 electrões leva a que apenas algumas espécies bioquímicas consigam reduzir o ião cromato. Entre estas inclui-se o grupo heme e as flavoproteínas (NADH dependentes), os tióis e o ião ascorbato.

Dada a sua estrutura semelhante ao ião sulfato, o ião cromato pode passar as barreiras das membranas e chegar ao núcleo das células onde é rapidamente reduzido [39].

Estudos detalhados indicaram que existem mecanismos de absorção separados para os dois iões Cr(III) e Cr(VI). A absorção de Cr(VI) é um processo activo e segue a cinética de Mickaelis-Menten para baixas concentrações enquanto que a absorção de Cr(III) é passiva [1].

Na figura 12 encontra-se representado o mecanismo de redução do dicromato no interior da célula e a sua actuação sobre o DNA celular.

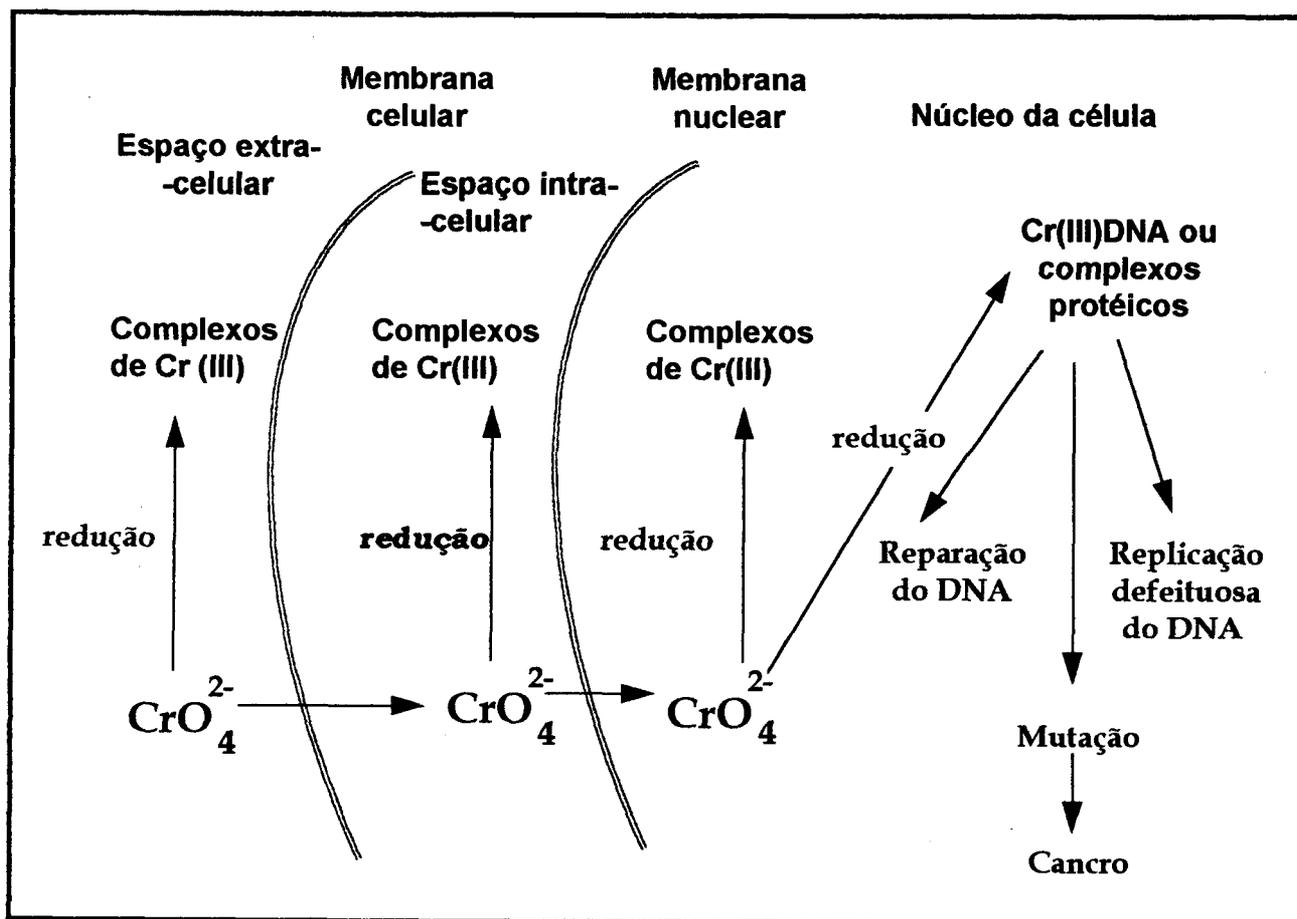


Figura 12-Diagrama de absorção e redução dos cromatos em diversos compartimentos da célula [39].

Como se depreende da figura anterior o ião cromato pode provocar danos irreparáveis a nível do DNA do núcleo das células .

A formação de intermediários de Cr(V) e Cr(IV), fortemente oxidantes e simultâneamente de radicais RS^\cdot e do $\cdot\text{OH}$, que podem atacar a molécula de DNA através de vários mecanismos, como seja a quebra de ligações e a formação de ligações cruzadas, tem como consequência a falta de expressão de um gene[39].

Além dos mecanismos descritos, há também a possibilidade de o Cr (III) formado no interior do núcleo poder ligar-se ao grupo fosfato do DNA de forma irreversível ou aos nucleótidos livres, afectando também desta forma a função genética.

O crómio hexavalente é geralmente reconhecido como estando mais disponível que o crómio (III) para acumulação em organismos. Estudos existem, no entanto, que contrariam este pressuposto.

Walsh e O'Halloran ao estudarem a acumulação do crómio em bivalves devido à influência de efluentes provenientes da indústria de curtumes, que utilizava crómio (III) no seu processo de fabrico verificaram que o crómio (III) ligado a proteínas se apresentou em muito maior concentração nos vários tipos de tecidos dos moluscos estudados, *M. edullis* (mexilhões) que o crómio (VI).

Um dos factores mais surpreendentes que se depreendem da análise da tabela * é a biodisponibilidade elevada dos complexos de crómio III para o *M. edullis* quando comparadas com a disponibilidade do crómio VI.

Estes resultados apesar de contrariarem os factos conhecidos e usualmente aceites, foram corroborados por outro estudo efectuado por Papapoulou et al (1986) em que se utilizou como molusco marinho a *Venus verrucosa*. A concentração de crómio medida nos tecidos dos moluscos expostos ao crómio (III) nas suas várias formas sugere fortemente que o crómio também se pode acumular neste estado de valência.

Verificou-se que o complexo Cr-albumina se apresenta numa concentração muito elevada, o que é particularmente significativo, uma vez que uma das espécies químicas presentes em maior quantidade nos efluentes de indústria de curtumes é a albumina.

Cerca de 60% do crómio consumido na indústria de curtumes fica retido na pele, donde se conclui que em cada ciclo se perde 40% do total do crómio introduzido no processo [57].

Dada a variabilidade dos processos de fabrico, a caracterização dos efluentes feita por vários autores, aponta para constituintes e respectivos valores de concentração muito dispare. Pode-se mesmo dizer que a variação se verifica não só entre processos tecnológicos diferentes mas também ao longo de um dia [30].

Os efluentes da curtimenta contêm uma grande variedade de iões em solução, assim como espécies orgânicas, entre as quais se incluem gorduras, proteínas e enzimas.

	Controle 50µg/l µg/g peso seco	Cr(VI) 50µg/l µg/g peso seco	Cr(III)-citrato 50 µg/l µg/g peso seco	Cr(III)-albumina 50 µg/l µg/g peso seco	Cr(III)- proteína 50 mg/l µg/g peso seco	Cr(OH) ₃ 50 mg/l µg/g peso seco	Efluente filtrado 50 mg/l µg/g peso seco
Músculo	3,0	1,55	0,26	—	48	3,0	4,1
Brânquia	1,7	10,50	2,10	111,0	169	8,4	3,3
Manto	2,1	3,80	2,30	—	74	2,4	1,4
Rim	3,9	7,40	3,40	—	117	5,3	4,7
Glândula digestiva	2,9	12,90	5,10	294,1	475	18,4	81

Tabela 11 - Concentrações de crômio encontradas em tecidos de *M. edulis* (mexilhão) exposto a diferentes concentrações de crômio existentes nos efluentes de curtumes e efluente filtrado durante 4 semanas [80].

Na tabela seguinte apresenta-se a caracterização quantitativa das espécies iónicas presentes num efluente típico desta indústria [53], embora esta tipicidade possa não ser representativa do caso em estudo, e outras fontes refiram valores diferentes [50].

Espécie iónica	Concentração mg/dm ⁻³	Origem	Forma em que entra no processo
Na ⁺	37 000	Piclagem	NaCl, Na ₂ SO ₄
Cr ³⁺	8 000	Curtimenta	Cr ₂ O ₃
Mg ²⁺	1 700	Curtimenta	MgO
Ca ²⁺	950	Curtimenta	CaO
HCOO ⁻	13 000	Piclagem e curtimenta	HCOOH, NaCHOO
SO ₄ ²⁻	40 000	Piclagem e curtimenta	H ₂ SO ₄ , Na ₂ SO ₄
Cl ⁻	15 000	Piclagem	NaCl

Tabela 12 - Iões presentes no efluente de curtimenta e sua origem [53].

As várias operações unitárias que constituem o processo de fabrico são bastante heterogéneas, quer em reagentes utilizados, quer em volume de água, utilizados ou rejeitados (alguns dos banhos são recirculados) e mesmo na duração de cada operação.

Assim, verifica-se uma grande heterogeneidade nos rejeitados de cada operação e ao longo de um dia de trabalho. Uma forma de minimizar este problema é juntar os efluentes parciais num único tanque, onde se procede à sua equalização, antes de efectuar qualquer tipo de tratamento.

Outro método utilizado por algumas unidades fabris é o tratamento separado dos efluentes de cada operação unitária [23].

Para o pH foram encontrados valores médios de efluente total, na bibliografia, indicando alguns autores pH muito ácido (pH entre 2 e 3) [58, 59] enquanto outros autores referem um pH bastante alcalino [2, 3, 30].

Os valores de pH medidos nas instalações de pré-tratamento (equalização) da unidade fabril apresentam um valor discrepante com os vários valores atrás referidos. O valor deste parâmetro encontrado para o caso em estudo foi 7,0 podendo atribuir-se esta discrepância ao processo de fabrico específico desta unidade industrial ou mesmo à origem do banho analisado relativamente ao processo fabril.

O facto de os efluentes provenientes da indústria não terem uma composição física, química e biológica fixas, tornam o seu tratamento complexo, e mais ainda quando estas unidades fabris, não utilizando qualquer pré-tratamento dos seus efluentes, os descarrega para os colectores municipais, onde ocorre a mistura e combinação com os efluentes de origem doméstica.

Na tabela 13 apresenta-se a caracterização dos banhos utilizados em cada operação unitária utilizada numa empresa típica [50].

Processo	Volume litros	BOD ppm	NaCl ppm	Dureza total ppm	proteína ppm	sólidos totais ppm	sólidos volateis ppm
Molho	276 713	2 200	20 000	670	1 900	30 000	3 600
Encalagem	102 963	15 500	18 000	25 000	22 700	78 000	18 000
Descarnagem	102 963	650	3 500	25 000		20 300	2 500
Desencalagem	66 623	6 000	10	4 100	4 300	15 000	8 800
piclagem	37 097	2 900	47 000	2 400		79 000	7 200
curtimento	32 176	6 500	26 000	1 800		93 000	13 000
primeira lavagem	19 306	2 000				16 000	8 000
segunda lavagem	19 306	2 000				9 500	4 900

Tabela 13 - Caracterização das soluções utilizadas nas várias operações unitárias na curtimenta de couro.

O facto de serem descarregadas elevadas quantidades de crómio, tem sido uma preocupação dos fabricantes e das autoridades, dados os efeitos reconhecidos deste metal.

O processo usualmente utilizado para remoção deste elemento dos efluentes consistia em efectuar a redução a crómio III (quando nos processos em que era utilizado o crómio VI) seguido da sua precipitação sob a forma de hidróxido. Este processo tem o inconveniente de ter uma eficiência reduzida, uma vez que o hidróxido formado é de difícil remoção, sendo descarregado em quantidades assinaláveis no efluente. Foram introduzidas algumas alterações a este tratamento no sentido de aumentar a eficiência de remoção de crómio. Entre estas conta-se o uso de polielectrólitos [51].

O processo de tratamento usualmente aceite para este tipo de efluentes obedece ao diagrama processual referido na figura 14.

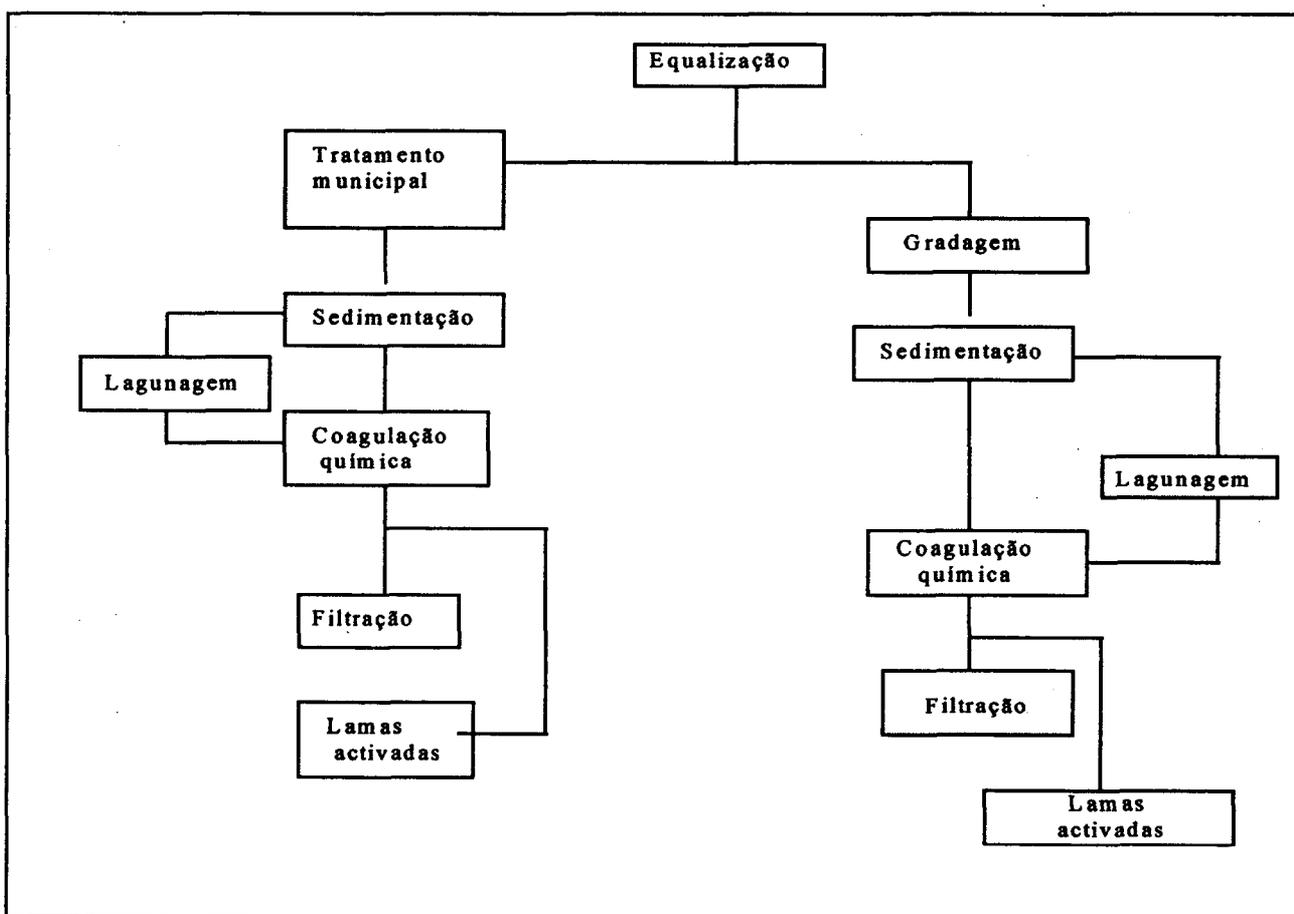


Figura 14- Processo de tratamento de efluentes da indústria de curtumes [43].

Em Portugal muitas são as unidades fabris que, não possuindo qualquer tipo de tratamento, descarregam directamente nas linhas de água.

Muitos países em que esta indústria assume proporções importantes, considerando os volumes de efluente a tratar e as quantidades de lamas resultantes do tratamento, que de acordo com a legislação portuguesa e comunitária são consideradas resíduos perigosos e como tal, necessitando de tratamento e deposição controlada com requisitos bastante exigentes, viraram-se para a utilização de tecnologias limpas, uma vez que a oferta de locais adequados á sua deposição não é fácil.

Assim, começou a ser efectuada bastante pesquisa na área da reutilização dos banhos e da recuperação e reutilização do crómio.

As lamas originadas no tratamento dos efluentes são ricas em matéria no estado coloidal, pelo que o seu espessamento é difícil, sendo o condicionamento químico o método mais usual e eficaz para melhorar o seu teor em matéria seca.

As lamas da estação de tratamento de águas residuais instalada em Alcanena para o tratamento dos efluentes das unidades industriais existentes naquela localidade, estão a ser depositadas num aterro especialmente concebido para apoio á ETAR e são estabilizadas com o auxílio de aditivos, que incluem cinzas de carvão pulverizadas, que as inertiza e aumenta o seu teor em matéria seca.

Apesar de conterem um elevado teor em matéria orgânica, a sua incineração coloca muitos problemas uma vez que, sujeito a temperaturas elevadas o crómio trivalente é oxidado, passando a apresentar-se na forma hexavalente levantando o tratamento dos gases dificuldades tecnológicas e necessitando de grandes investimentos.

O seu aproveitamento na agricultura seria aconselhável, não fora o elevado teor em crómio, o qual é, de acordo com algumas referências, de cerca de 4% [63].

O tratamento conjunto dos efluentes dos curtumes com os efluentes domésticos torna o tratamento destes últimos mais difícil devido ao papel inibidor, quer do crómio, quer dos taninos, sobre a actividade das bactérias responsáveis pelo tratamento das lamas nos processos de digestão anaeróbia [43, 74].

Após o estágio do efluente na ETAR, o crómio descarregado encontrar-se-á provavelmente na forma trivalente, quer combinado com o ião hidróxido quer combinado com a matéria

orgânica, formando complexos. O mesmo se deve verificar nas lamas provenientes dos tratamentos primário e secundário efectuados na ETAR.

No entanto, ao lançar o efluente no meio hídrico ou ao depositar as lamas no solo, o crómio (III) pode passar a crómio (VI) na presença de manganês ou de iões prata [11, 15, 50].

A manutenção do estado de oxidação (III) é favorecida se ocorrer no meio receptor concentrações elevadas de substâncias redutoras, como é o caso da matéria orgânica e do ferro (II) (presente por exemplo nas argilas) [11, 15].

A concentração de manganês presente no meio receptor é um factor importante na determinação do estado de oxidação em que o crómio se encontra, uma vez que este elemento é um importante oxidante do crómio que intervem na passagem do crómio do estado trivalente para o estado hexavalente.

A concentração de manganês presente na albufeira do Monte Novo, de acordo com os resultados fornecidos pela Direcção Regional do Ambiente do Alentejo e representados na tabela 14 são elevados, o que leva a concluir que este metal deve existir nos terrenos adjacentes á barragem ou em terrenos incluídos na bacia hidrográfica do rio Degebe, onde a barragem se situa.

Data	Concentração em Mn
07.01.97	0,060
04.03.97	0,006
06.05.97	0,050
01.07.97	0,140
02.09.97	0,240

Tabela 14 - Valores de concentração de manganês presentes na Albufeira do Monte Novo junto à torre de captação de água - valores obtidos pela Direcção Regional do Ambiente do Alentejo.

Estas concentrações de manganês podem indiciar que algum crómio presente no efluente da ETAR possa ser oxidado a crómio (VI), o qual tem uma mobilidade muito maior.

Os valores da concentração de crómio encontrados à entrada da Barragem do Monte Novo (amostras colhidas na ponte de ferro) são bastante baixos, encontrando-se sempre abaixo do

limite de detecção, o que indica que o crómio que sai da ETAR ficou depositado ao longo da ribeira, pelo que não é de prever a presença de crómio na zona da barragem onde está implantada a torre de captação de água que abastece a cidade de Évora e o seu concelho.

Estes resultados estão de acordo com os valores determinados para este metal, no âmbito do programa da Rede de Qualidade da Água (RQA) da Direcção Regional do Ambiente (DRA Alentejo), onde a concentração determinada tem sido sempre inferior ao limite de detecção do aparelho utilizado.

É de salientar que a concentração em crómio na Ribeira de Machede decresce da nascente para a foz, por um lado devido à remoção pelas plantas [43] uma vez que a ribeira se apresenta densamente povoada, quer de plantas aquáticas, quer de plantas de médio porte ou mesmo árvores, não só nas margens mas também no leito da ribeira. Este pressuposto é corroborado pela concentração de crómio encontrada nas plantas analisadas, o que concorda com conclusões de estudos elaborados por outros autores [2, 33].

Como o leito da ribeira é formado essencialmente de cascalho e saibro de médias dimensões, a possibilidade de a água ser oxigenada é elevada, contribuindo assim, quer para a retenção do crómio à superfície dos constituintes do leito, quer para a sua oxidação a Cr (VI).

O crómio, na forma de Cr (III), pode ligar-se a vários compostos orgânicos como foi acima referido, o que tem como consequência a sua remoção dos efluentes que são conduzidos à ETAR (uma vez que bocados de peles, pêlo e carne que se removem durante o processo de curtimenta, são retirados no tanque de decantação que a empresa estava a construir no momento em que se efectuava este estudo e que se encontrava já parcialmente em utilização), o que justifica que, à entrada da ETAR as concentrações de crómio sejam muito baixas, em relação a alguns valores de emissões referenciados para esta indústria.

O facto de alguns passos do processo de curtimenta serem efectuados a pH elevado, e ainda devido a serem usados no processo Cr (III) em vez de Cr (VI), levam a que o crómio precipite sob a forma de hidróxido, o que também originará uma diminuição da sua concentração nos efluentes.

Saliente-se que nesta unidade industrial a curtimenta ao crómio, é efectuada em processo semi-fechado, havendo reutilização de alguns banhos já gastos após ser efectuado um ajuste da concentração de crómio, pelo que apesar do volume do fulão ser aproximadamente de 3 000 l, o volume de solução rejeitado, e conseqüentemente a quantidade de crómio é pequena, quando comparado com a quantidade total de crómio presente nos banhos. De

acordo com informações dos responsáveis da unidade fabril, o volume total de efluente descarregado diariamente ronda os 700 - 800 litros.

A indústria dos curtumes não é uma indústria com uma produção constante ao longo do ano, mas tem períodos de maior intensidade de laboração como nos meses em que se pratica a caça ou na Páscoa, devido à tradição de se comer o borrego no campo, tradição que está bastante arraigada no Alentejo. Assim nesta época o número de peles de borrego para curtimenta é maior. Nos outros meses haverá menor quantidade de peles para curtir, pelo que haverá uma diminuição de trabalho com a consequente redução na emissão de efluentes. Algumas unidades industriais de dimensão familiar não funcionam durante alguns meses do ano.

A variação dos resultados obtidos nas colheitas efectuadas em 19 de Fevereiro relativamente aos resultados obtidos no dia 5 de Junho, do ano de 1997, podem ser consequência do efeito de diluição provocado pela elevada pluviosidade que se fez sentir nos meses de Inverno na região.

A albufeira tinha, à data da primeira amostragem, um volume de água correspondente ao pleno armazenamento. O caudal da ribeira afluente á albufeira era bastante grande e a escorrência de toda a bacia hidrográfica do rio Degebe assumia valores bastante elevados. Quatro meses mais tarde, à data da segunda colheita de amostras, a cota atingida pela albufeira já não correspondia ao pleno armazenamento, encontrando-se muito mais baixa.

Os resultados das análises ao efluente à saída da ETAR de Nossa Sra. de Machede fornecidos pela Câmara Municipal de Évora e que se apresentam na tabela 15 mostram que existe uma variação na concentração de crómio entre o valor mínimo de 0,02 mg/l e o valor máximo de 0,17 mg/l (valores determinados entre Fevereiro de 1996 e Março de 1997).

Os valores de pH tiveram uma variação menos acentuada, sendo o valor mais elevado de 7,8 e o mais baixo de 6,8.

Data	[Cr] (mg/l)	pH
22-2-96	0,14	7,8
11-4-96	0,08	7,0
15-5-96	0,14	7,6
12-6-96	0,17	7,3
26-6-96	0,13	6,9
3-7-96	0,13	6,9
20-8-96	0,02	6,8
3-10-96	0,11	6,9
28-11-96	0,06	7,0
19-12-96	0,03	7,5
13-2-97	0,04	7,7
20-3-97	0,05	7,4

Tabela 15 - Valores de pH e concentração em crómio à saída da ETAR, fornecidos pela Câmara Municipal de Évora.

É de salientar que os valores mais elevados na concentração de crómio coincidem com os meses de Primavera e início do Verão e os valores mais baixos se verificaram nos meses de Inverno.

O mês de Agosto coincide com as férias dos operários, sendo portanto a actividade laboral reduzida. A concentração de crómio obtida pela Câmara Municipal de Évora para este período é o menor registado durante o ano, prevendo-se que ocorra portanto uma relação directa entre os dois factos mencionados.

Não se conseguiu estabelecer qualquer relação entre o valor do pH no efluente e a concentração de crómio à saída da ETAR.

A concentração de crómio à saída da ETAR é inferior a 0,20 mg/l, valor este que é dez vezes inferior ao valor máximo admissível previsto nas Normas Gerais de Descarga de Águas Residuais, previstas no anexo XXV do Decreto-Lei nº 74/90 de 7 de Março [87] no que respeita ao crómio total.

Segundo informações do proprietário da unidade fabril, verificam-se picos de produtividade relativamente às peles de borrego no mês em que ocorrem as celebrações pascais e de raposa, javali e coelho nos meses em a actividade cinegética é permitida.

Assim, é natural que nestes períodos do ano a actividade fabril seja maior e como consequência o volume de efluente seja também maior, o que corresponderá a um maior teor em crómio à entrada da ETAR e na ribeira.

7. Conclusão

Em resultado de todas as consideradas ao longo do trabalho e ponderados os estudos que têm sido efectuados por vários investigadores sobre a toxicologia do crómio e a caracterização dos efluentes provenientes da indústria dos curtumes, tudo aponta para que não se possa concluir à partida que o facto de ter sido substituído o crómio (VI) pelo crómio (III) no processo de fabrico, se tenha, só por si, diminuído significativamente o grau de perigosidade do efluente.

Dada a existência nos efluentes das unidades fabris de curtimenta de concentrações de matéria orgânica retiradas das peles no decurso do processo produtivo, as quais se podem complexar com o crómio (III) presente no efluente, é de prever que grande parte deste elemento se encontre complexado.

Como foi referido vários autores constataram que a permeabilidade destes complexos em vários organismos é comparável à dos iões sulfato e cromato, tendo efeitos semelhantes ao nível do DNA provocados por este último.

É recomendável que as lamas resultantes, quer do pré-tratamento efectuado nas instalações fabris, quer do tratamento efectuado na ETAR, sejam objecto de análises para verificar das concentrações de crómio retidas e ser devidamente ponderada a possibilidade da sua utilização como fertilizante ou da necessidade de ser efectuada a sua deposição controlada de forma a evitar a contaminação do ambiente.

Conclui-se ainda que o impacte ambiental gerado pela unidade industrial em estudo não é muito significativo na área envolvente relativamente à qualidade da água, no que respeita à concentração de crómio, uma vez que as concentrações deste elemento detectadas são inferiores ao valores referidos na legislação aplicável.

8. Bibliografia

- 1.** "Effects of Heavy Metal Pollution on Plants", (1981), Effects of Trace Metals on Plant Function, Vol. 1, Edited by N.W.Lepp, Applied Science Publishers.
- 2.** "Effects of Heavy Metal Pollution on Plants", (1981) Metals in the Environment, Vol. 2, Edited by N.W.Lepp, Applied Science Publishers.
- 3.** "Colliers Encyclopedia", (1990). Vol. 15 e Vol. 23, Macmillan Education Company, Nova Iorque.
- 4.** Ajlec, R.; Cop, M. & Stupar, J. (1988). "Interferences in the Determination of Chromium in Plant Materials and Soil Samples by Flame Atomic Absorption Spectrometry". *Analyst*. **113** (4) 585-590.
- 5.** Armienta, M.A. et al. (1993). "Groundwater Pollution with Chromium in Leon Valley, Mexico". *Intern. J. Environ. Anal. Chem.* **54** (1) 1-13.
- 6.** ATI - Unicom Analytical Times (1995), Separata ao Boletim da Sociedade Portuguesa de Química **59** (10).
- 7.** Battista, G. *et al*, (1995), "Nasal Cancer in Leather Workers: An Occupational Disease", *J.Cancer Res. Clin. Oncol.* **121** 1-6.
- 8.** Beach, L.M., (1989) "Varian Spectraa Zeeman Graphite Furnace Methods for Environmental Samples".
- 9.** Beaty, Richard D. (1978). "Concepts, Instrumentation and Techniques in Atomic Absortion Spectrophotometry". The Perkin-Elmer Corporation, U.S.A.
- 10.** Brady, D. *et al* , (1994), "Biosorption of Heavy Metal Cations by Non-Viable Yeast Biomass", *Environmental Technology*, **15** 429-438.
- 11.** Brady, D. et al, (1994), "Bioacumulation of Metals by *Scenedesmus*, *Selenastrum* and *Chlorella Algae*", *Water SA*, **20** 213-218.

12. Branco, Pércio M., (1987). " Dicionário de Mineralogia ", 3ª Edição, Sagra, Porto Alegre.
13. Bridboard, K.; Stein, H.P. (1979). "Health Implications of Trace Metals in The Environment", in "Ultatrace Metal Analysis in Biological Sciences and Environment", editado por Terence H. Risby, Monography A.C.S.172, Washington D. C.
14. Cantle, J. (1982), "Atomic Absorption Spectrometry", Elsevier, Amsterdão.
15. Carrondo, M. *et all*, (1979), "Influence of Conditioning Agents on the Determination of Metallic Content of Sewage Sludge by Atomic -Absorption Spectrophotometry with Electrothermal Atomisation", *Analyst*, **104** 937-943.
16. Charlot, G. (1974), "Chimie Analytique Quantitative", 1ª Edição, Masson et Cie., Paris.
17. Chuang, M. C., Liu, J.C., (1996), "Release Behavior of Chromium from Trannery Sludge", *Wat.Res.*, **30** 932-938.
18. Cory, N., Sykes, R., (1995), "Comment on Fractionation and Oxidation of Chromium in Tannery Waste and Sewage Sluge Amended Soils", *Environmental Science & Technology*, **29** 2470.
19. Cottrell, A.H., (1977), "Introdução à Metalurgia", 1ª Edição, Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa.
20. Cranston, R.E. & Murray, J.W. (1978). "The Determination of Chromium Species in Natural Waters". *Analytica Chimica Acta*, **99** 275-282.
21. Cruz, F. G. *et all*. (1995). "Determiration of Hexavalent Chromium in CCA-Treated Building Timbers". *J. Environ. Sci. Health*, **A-30** (2) 299-306.
22. Delles, F. (1983), "Flame Atomic Adsorption - Training Course", Varian, Austrália.

23. Escaleira, R. (1996), "NEIC - Nova Empresa Industrial de Curtumes, S.A.- na Pele do Ambiente", AIP Ambiente 1 (7) 9-11.
24. Fabre, R.; Truhaut, R., (1977), "Toxicologia", 1ª edição, Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa
25. Fersman, A., (1967), "A Geoquímica I I", 1ª edição, Editorial Presença, Lisboa.
26. Figueira, M.J. (1992), " Indústria de Curtumes na Região Alentejo". Ministério do Ambiente e Recursos Naturais. Évora. (Não publicado).
27. Gaio, I., "Caracterização, Tratamento e Minimização de Resíduos no Sector dos Curtumes", Ministério da Indústria e Energia.
28. Gammelgaard, B. *et all*, (1992), "Simultaneous Determination of Chromium (III) and Chromium (VI) in Aqueous Solutions by Ion Chromatography and Chemiluminescence Detection", Analyst, **117** 637-640.
29. Gammelgaard, B. *et all*, (1993), "Effect of Heavy Metals on Acidogenesis in Anaerobic Digestion", Wat. Res. **27** 147-152.
30. Garrote, J. I., *et all* (1995), "Treatment of Tannery Effluents by a Two Step Coagulation / Flocculation Process", Wat. Res., **29** 2605-2608.
31. Gonçalves, M.L.S.S., (1983), "Métodos Instrumentais para Análise de Soluções - Análise Quantitativa", 1ª edição, Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa.
32. Gordon, P. (1995), "Australian Woolskins - Their Value and Processing". Wool Tech. Sheep Breed, **43** (2) 141-165.
33. Greenwood, N.N., Earnshaw, A., (1995), "Chemistry of the Elements", Pergamon Press, Nova Iorque.
34. Horan, N.J. (1993), 4ª edição, "Biological Wastewater Treatment Systems - Theory and Operation", John Wiley & Sons, Nova Iorque.

35. Horowitz, A. J., (1986), "Trace Metal Analysis of Rocks and Sediments by Graphite Furnace Atomic Absorption Spectroscopy", Varian Atomic Absorption nº AA-64.
36. Isshiki, K. et al., (1989), "Preconcentration of Chromium (III) and Chromium (VI) in Sea Water by Complexation with Quinolin-8-ol and Adsorption on Macroporous Resin", *Analytica Chimica Acta*, **224** 55-64.
37. Jong, G.J. & Brinkman, U.A., (1978), "Determination of Chromium (III) and Chromium (VI) in Sea Water by Atomic Absorption Spectrometry", *Analytica Chimica Acta*, **98** 243-250.
38. Jørgensen, S. (1991), "Handbook of Ecological Parameters and Ecotoxicology", 1ª Edição, Elsevier, Amsterdão.
39. Kaim, W., Schwederski, B., (1993), "Bioinorganic Chemistry : Inorganic Elements in the Chemistry of Life", John Wiley & Sons, Nova Iorque.
40. Krieger, O.H. *et al* , (1975), "Flame Emission and Atomic Absorption Spectrometry", Edited by Dean, J. A., Rains, T. C., U.S.A.
41. Kozuh, N. et al , (1994), "Optimization of Extraction Procedure for Determination of Total Water - soluble Chromium and Chromium (VI) in Various Soils", *J. Env. Anal. Chem.*, **56** 207-217.
42. Lajunen, Lauri H.J, (1992), "Spectrochemical Analysis by Atomic Absorption and Emission", Royal Society of Chemistry, Cambridge.
43. Lin, C. Y., (1993), "Effects of Heavy Metals on Acidogenesis in Anaerobic Digestion", *Wat. Res.*, **27** (1), 147-152.
44. Makos, J. and Horncir, D.C., (1995), " Chemistry of Cr(VI) in a Constructed Wetland", *Envir. Sci. Technology*, **29** 2414-2419.
45. Martinho, J.M.G. (1994), *Boletim da Sociedade Portuguesa de Química*, **52** (44).

46. Milacic, R., *et al*, (1992), "Critical Evaluation of Three Analytical Techniques for the Determination of Chromium (VI) in Soil Extracts", *Analyst*, **117** (2) 125-130.
47. Milacic, R., *et al*, (1992), "Fractionation of Cr and Determination of Cr (VI) in Blue Shavings", *JALCA*, **87** 221-234.
48. Mollar, R. and Kallenberger, W., (1995), "Comment on Fractionation and Oxidation of Chromium in Tannery Waste and Sewage Sludge Amended Soils by Millacic, R. *et al*", *Environmental Science & Technology*, **29** 2472.
49. Mota, A. C., "Manual de Métodos Analíticos", Direcção Geral da Qualidade do Ambiente - Centro de Investigação do Ambiente, Lisboa.
50. Nemerow, N, (1978), "Industrial Water Pollution - Origins, Characteristics, and Treatment", 1ª Edição, Addison-Wesley Publishing Company, Londres.
51. Nozaki, J. *et al* , (1993), "Remoção de Poluentes em Efluentes de Curtumes com Polielectrólitos Naturais", *Arquivo de Biol. e Tecnol.*, **36** (4) 761-770.
52. Nurnberg, (1984), "The Voltametric Approach in Trace Metal Chemistry of Natural Waters and Atmospheric Precipitation", *Analytica Chimica Acta*, **164** 1-21.
53. O'Dwyer, T., Hodnett, B., (1995), "Recovery of Chromium from Tannery Effluents Using a Redox-Adsorption Approach", *J. Chem. Tech. Biotechnol.*, **62** 30-37.
54. O'Flaherty (1956), "Chemistry and Technology of Leather", ACS Monograph 134, Reinhold.
55. Oliveira, J.S.; (1983), 1ª Edição, "Operações e Processos Fundamentais em Engenharia Sanitária", Universidade Nova de Lisboa, Lisboa.
56. Panswad, T. & al., (1985), "A Bench-Scale Study on Chromium Recovery from Tanning Wastewater", *Wat. Sci. Tech.*, **31** (9) 73-81.
57. Patterson, James W., "Wastewater Treatment Technology", Ann Arbor Science.

58. Petruzzelli, D. *et al*, (1994), "Chromium Removal and Recovery from Tannery Wastes: Laboratory Investigation and Field Experience on a 10 m³/d Demonstration Plant", **30** (3) 225-233.
59. Petruzzelli, D. *et al*, (1995), "Ion Exchange Process for Chromium Removal and Recovery from Tannery Wastes", *Ind.Eng.Chem. Research*, **34** (8) 2612-2617.
60. Piso, S., de Boer, J.L. M, (1994), "A Priori Calculation of Instrumental Detection Limits in Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry", *Atomic Spectroscopy*, 220-222.
61. Pungor, E., (1995), "A Pratical Guide to Instrumental Analysis", CRC Press, Inc., U.S.A.
62. Robinson, H., (1979), 1ª Edição, "Química Inorgânica", Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa.
63. Santiago, M.F., Frazão, A. A., (1990) "Lamas das Águas residuais Industriais dos Curtumes", Comunicação apresentada no "Encontro Técnico Água e Indústria", organizado pela Associação Portuguesa dos Recursos Hídricos.
64. Sawyer, C., McCarty, P. (1978), "Chemistry for Environmental Engineering", 3ª Edição, McGraw-Hill, Londres.
65. Schuman, W., (1985), "Rochas e Minerais", 1ª Edição, Ao Livro Técnico, S.A., Rio de Janeiro.
66. Silva, J. J., Williams, R., (1993), "The Biological Chemistry of the Elements - The Inorganic Chemistry of Life", 2ª edição, Clarendon Press, Oxford.
67. Sperling, M. Yin, X. & Welz, B., (1992), "Differential Determination of Chromium (VI) and Total Chromium in Natural Waters Using Flow Injection On-line Separation and Preconcentration Electrothermal Atomic Absorption Spectrometry", *Analyst*, **117** (3) 629-635.

- 68.** Standard Conditions of Perkin-Elmer.
- 69.** Standard Methods for Examination of Wather and Wastwather, (1992), Editado por Arnold A. Greenberg et all, 18ª edição, Londres.
- 70.** Steel, E., McGhee, T, (1985), "Water Supply and Sewerage", 5ª Edição, McGraw-Hill, Londres.
- 71.** Stupar, J. Dolinsek, F. (1996), "Determination of Chromium, Manganese, Lead and Cadmium in Biological Samples Including Hair Using Direct Electrothermal Atomic Absorption Spectrometry", *Spectrochimica Acta-Part B* **51** 665-683.
- 72.** Talinli, I., (1994), "Pretreatment of Tannery Wastwaters", *Wat. Sci. Tech.*, **9** 175-178.
- 73.** Turco, A., (1986), "Receituário Químico", 1ª Edição, Editorial Presença, Lisboa.
- 74.** Vaz, M. C., (1976), "Química Aplicada à Engenharia Sanitária", Universidade Nova de Lisboa, Lisboa.
- 75.** Vernon, P.G. *et all*, (1994), "Chromium in Swiss Chard Grown on Soil Amended with Tannery Meal Fertilizer", *Chemosphere*, **28** (4) 717-720.
- 76.** Vogel ,A., (1981), "Análise Inorgânica Qualitativa", Editora Guanabara, Rio de Janeiro.
- 77.** Vogel, A., (1986), "Análise Química Quantitativa", 5ª edição, Editora Guanabara, Rio de Janeiro.
- 78.** Walsh, A.R. and O'Halloran, J., (1996), "Chromium Speciation in Tannery Effluent - I. An Assessment of Techniques and The Role of Organic Cr (III) Complexes", *Wat. Res.*, **30**.
- 79.** Walsh, A., O'Halloran, J., (1996), "Chromium Speciation in Tannery Effluent - II. Speciation in the Effluent and in a Receiving Estuary", *Wat. Res.* **30** 2401-2412.

- 80.** Walsh, A. R., O'Halloran, J., (1997), "The Accumulation of Chromium by Mussels *Mytilus edulis* (L.) as a function of Valency, Solubility and Ligation", *Marine Environmental Research*, **43** 41-53.
- 81.** Walsh, A.R. et all, (1994), "Some Effects of Elevated Levels of Chromium (III) in Sediments to the Mullet *Chelon Labrosus* (R.)", *Ecotoxicology and Environmental Safety*, **27** 168-176.
- 82.** Wang, W., Freemark, K., (1995), "The Use of Plants for Environmental Monitoring and Assessment", *Ecotoxocology and Environmental Safety*, **30** 289-301.
- 83.** Willard, H., Merritt Jr., L.;Dean, J. (1979), "Análise Instrumental", 2ª edição, Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa.
- 84.** Yi-Tin, W., Changsong, X., (1995), "Factors Affecting Hexavalent Chromium Reduction in Pure Cultures of Bacteria", *Wat. Res.*, **29** 2467-2474.

Legislação aplicável

- 85.** Decreto-Lei nº 239/97 de 9 de Setembro - Estabelece as regras a que fica sujeita a gestão de resíduos.
- 86.** Portaria nº 818/97 de 5 de Setembro - Aprova a lista harmonizada, que abrange todos os resíduos, designada por Catálogo Europeu de Resíduos (CER).
- 87.** Decreto-Lei nº 74/90 de 7 de Março - Estabelece critérios e normas de qualidade da água com a finalidade de proteger, preservar e melhorar a água em função dos seus principais usos.
- 88.** Portaria nº 512/92 de 22 de Junho - Aprova as normas de descarga das águas residuais do sector dos curtumes que processam mais de 3 500 000 ou mais pés de pele por ano.
- 89.** Norma Portuguesa NP- 1796 - Estabelece os teores máximos admissíveis de produtos tóxicos na atmosfera dos locais de trabalho.
- 90.** Norma Portuguesa NP-242 publicada em Diário da República em 13.11.82 - Estabelece as normas aplicáveis aos balões a utilizar em laboratório.
- 91.** Norma Portuguesa NP-1859 publicada em Diário da República em 26-05-1982 - Estabelece as normas aplicáveis às pipetas a utilizar em laboratório.
- 92.** Norma Portuguesa NP-3463 publicada em Diário da República em 14-04-1989 - Estabelece a terminologia dos métodos de análise por espectroscopia.
- 93.** Norma Portuguesa NP-1133 publicada em Diário da República em 27-12-1985 - Estabelece a terminologia a adoptar para as peles de animais curtidas e não curtidas.

ANEXOS

Construção da recta de calibração

Efectuaram-se as leituras de absorvância nas condições instrumentais referidas para o branco e para as soluções-padrão.

Solução	Concentração de crómio ng/l	Absorvância
Branco	0,00	0,005
Padrão 1	1,00	0,011
Padrão 2	5,00	0,185
Padrão 3	10,00	0,460
Padrão 4	15,00	0,713
Padrão 5	20,00	0,947

Tabela 15 - Leituras de absorvância para construção da curva de calibração de crómio.

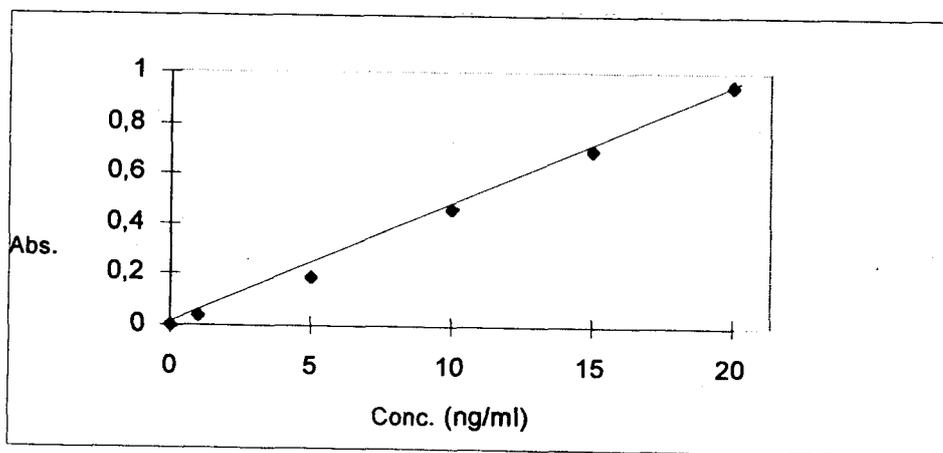
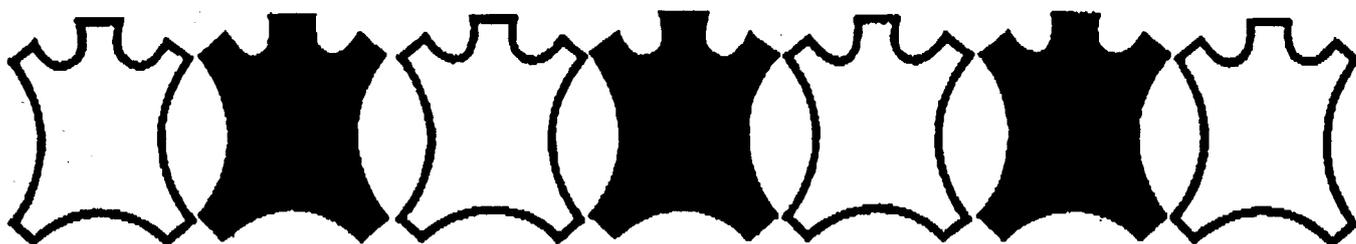


Figura 14 - Representação gráfica da absorvância em função da concentração de crómio expressa em ng/ml.

Chromosal B



Sal de cromo pronto para o curtume

Dados analíticos

Teor em óxido de cromo	26%
Teor em sulfato de sódio	23-24%
Basicidade, em % Schorlemmer	33,3
Basicidade segundo Freiberg	4/12

Propriedades específicas

O Chromosal® B é um sulfato de cromo básico, em pó, que se dissolve com muita facilidade também em água fria.

Modo de emprego

O Chromosal B proporciona vantagens especiais no emprego segundo o «Processo de Chromosal não dissolvido»*. Este método baseia-se no facto de os complexos de cromo revelarem, sob a adição de Chromosal B em pó e logo depois de processada a dissolução, um acentuadamente forte mascaramento de sulfato. Neste estado, o banho de curtume é muito estável aos álcalis.

* Vide «Bemerkungen zur Anwendung gerbfertiger Chromprodukte» (Observações sobre o emprego de produtos de cromo prontos para o curtume), trabalho da autoria de H. Spahrkäs e H. Schmid, publicado na revista «Das Leder» (O Couro), ano 10, Julho de 1959, página 145.



Bayer

Por isso, a basificação deve ser feita cerca de 30 minutos depois da adição de Chromosal B. Nesse momento, nem o Chromosal B precisa de estar completamente dissolvido, nem as peles em tripa necessitam de estar curtidas integralmente, como por exemplo no caso de material não dividido. A solução de basificação deve ser adicionada em 30 a 60 minutos, de modo contínuo ou em porções.

O maçarado de sulfato desaparece automaticamente no decurso do curtume, porquanto os complexos aniônicos de sulfato de cromo se vão decompondo pouco a pouco; tornam-se catiónicos e adquirem com isso completa actividade curtidora.

Este processo oferece, além da sua simplicidade, as seguintes vantagens:

Curtume inicial suave

Grande segurança na basificação

Aspecto fino da flor

Boa distribuição do cromo

Bom enfuste do couro

Bom esgotamento do banho.

O Chromosal B pode ser também dissolvido em água muito quente; depois de arrefecer, adiciona-se esta solução-mãe de uma só vez ou em porções, conforme se desejar. Neste caso, os complexos de cromo catiónicos estão já presentes desde o início do curtume.

O Chromosal B deve ser conservado em recintos tanto quanto possível frescos e secos.

Exemplos dum curtume ao cromo para couros de vaca

a) Peles em tripa divididas

(Porcentagens referidas ao peso das peles em tripa)

Piquelagem: 40 - 60 % de água a 20°C

4 - 6 % de sal comum, 5 minutos

Concentração do banho, pelo menos 6° Bé

Adição: 1 - 1,5% de ácido sulfúrico a 66° Bé¹⁾ 2)

10 - 15 % de água

1-2 horas

Deixar as peles em tripa durante a noite, eventualmente, no banho de piquelagem.

Adição: 10 - 12 % de Chromosal B (adicionar não dissolvido)
30 minutos

¹⁾ O emprego simultâneo de 0,5-1% de Formiato de cálcio «Bayer» téc. favorece, numa piquelagem com ácido sulfúrico, a penetração rápida e uniforme do banho de piquelagem.

²⁾ ou 2,4-3,6% de ácido clorídrico téc. a 30%
ou 1,1-1,7% de ácido fórmico a 85%

Basificação: 1 - 1,5% de soda calcinada (dissolvida na proporção de 1:10);
adicionar em 60 minutos de modo contínuo ou em porções.
Deixar rodar durante mais 4 a 5 horas
pH final do banho: 3,5-3,8
Temperatura final: 30-35°C

b) Peles em tripa não divididas

Depois da desencalagem e do confite, a reacção do corte com fenolftaleína deve dar aproximadamente 50% vermelho.

Piquelagem: 40 % de água a 20°C

5 - 6 % de sal comum

1,5% de Formiato de cálcio «Bayer» téc.,

10 minutos

Concentração do banho, pelos menos 6°Bé

Adição: 1,8- 2,5% de ácido sulfúrico a 66°Bé

20 % de água

2 a 3 horas

Valor do pH do banho: 2,5-3,0

Corte do núcleo examinado com Verde de bromocresol:

zonas exteriores $\frac{2}{3}$ - $\frac{3}{4}$ amarelas.

Deixar ficar as peles em tripa, eventualmente, no banho de piquelagem durante a noite.

Adição: 12 % de Chromosal B não dissolvido

30-60 minutos

Basificação: 1,8- 2,5% de soda calcinada (dissolvida na proporção de 1:10); adicionar em 60 minutos de modo contínuo ou em porções.

Deixar rodar durante mais 7 a 8 horas.

pH final do banho: 3,3-3,8

Temperatura final: 30-35°C

Deixar ficar os couros eventualmente no banho durante a noite; na manhã seguinte, deixar rodar durante mais 30 minutos. Deixar os couros sobre cavalete pelo menos durante 24 horas, e depois tratar como habitualmente.

Observações gerais

A tabela seguinte indica a quantidade de Chromosal B correspondente ao teor em óxido de cromo:

Óxido de cromo %	Chromosal B %
1,0	3,8
1,5	5,8
2,0	7,7
2,5	9,6
3,0	11,5
3,5	13,5

Para a basificação também se pode empregar, em vez da soda, bicarbonato de sódio (dissolvido na proporção de 1:10) ou quaisquer outros álcalis.

Dado o facto de os couros ao cromo húmidos poderem ser atacados de bolor, por exemplo durante uma permanência demorada sobre o cavalete, é conveniente adicionar ao tanino de cromo, a título preventivo, cerca de 0,2% de Preventol L (diluído na proporção de 1:3).

Variações da basicidade do Chromosal B

Para aumentar a basicidade em 8,3% (= $1/12$), são necessários por cada quilograma de óxido de cromo, 174 g de soda calcinada, ou por cada 100 kg de Chromosal B

4,5 kg de soda calc., ou

7,2 kg de bicarbonato de sódio

Para reduzir a basicidade em 8,3% (= $1/12$) são necessários por cada 100 kg de Chromosal B

10,3 kg de ácido sulfúrico a 30% (19° Bé)

ou 4,3 kg de ácido sulfúrico a 66° Bé

ou 4,6 kg de ácido fórmico a 85%

Teor em ácido sulfúrico e formiato de cálcio na piquelagem

Ácido sulfúrico + Formiato de cálcio a 66° Bé				Ácido sulfúrico + Ácido fórmico a 66° Bé (a 85%)		
1,0%	+	1,0%	≡	0,25%	+	0,85%
1,5%	+	1,0%	≡	0,75%	+	0,85%
2,0%	+	1,0%	≡	1,25%	+	0,85%
1,5%	+	1,5%	≡	0,4 %	+	1,25%
2,0%	+	1,5%	≡	0,9 %	+	1,25%
2,5%	+	1,5%	≡	1,4 %	+	1,25%

As presentes indicações, baseiam-se em ensaios meticolosos e têm por fim aconselhar os nossos Clientes. Dado o grande número de processos de aplicação e de métodos de trabalho, não podemos, no entanto, assumir qualquer garantia relacionada com casos particulares.

Folha de Dados de Segurança

002538/01

Data de edição: 20 de Maio de 1996

Página 01 de 03

1. Identificação da substância/preparação e da sociedade/empresa

Chromosal B

Bayer AG, AI-S ökologie und Sicherheit
D-51368 Leverkusen, Telefone: (0214) 3065109
Em caso de emergência: (0214) 303030 (Werkfeuerwehr Bayer Leverkusen)

***2. Composição/informação sobre os componentes**

mistura de sulfato básico de cromo(III) com sulfato de sódio

3. Identificação de perigos

Sem indicação de perigo.

***4. Primeiros socorros**

Em caso de contacto com os olhos, lavar imediata e abundantemente com água e consultar um especialista.
Em caso de contacto com a pele, lavar imediata e abundantemente com água e sabão.
No caso de ingestão do produto, consultar um médico.
Apos a inalação de pó em concentrações elevadas, levar a pessoa para o ar livre, mantá-la agasalhada e deixá-la descansar. Chamar o médico.

5. Medidas de combate a incêndios

Produto extintor: Nenhuma restrição.

6. Medidas a tomar em caso de fugas accidentais

Recolher o produto evitando formação de pó.

***7. Manuseamento e armazenagem**

Armazenagem: Manter o recipiente ao abrigo da humidade.

Protecção contra incêndio e explosão: Não é necessário adoptar medidas especiais.

***8. Controlo da exposição/protecção individual**

Protecção dos olhos: óculos de protecção
Protecção das mãos: de borracha
Protecção das vias respiratórias: No caso de formação de pó, usar máscara de protecção contra o pó.

Não respirar as poeiras.

Evitar o contacto com os olhos.

Durante a aplicação de produtos químicos devem ser observadas as medidas de precaução usuais.

***9. Propriedades físicas e químicas**

Forma:	pulverulento	método de ensaio
Cor:	verde	
Cheiro:	inodoro	
Temperatura de fusão:	não aplicável	
Temperatura de ebulição:	não aplicável	
Densidade aparente:	cerca de 1000 kg/m ³ a 20 °C	

Folha de Dados de Segurança

002538/05

Data de edição: 20 de Maio de 1996
Chromosal B

Página 02 de 03

*9. Propriedades físicas e químicas (Continuação)		método de ensaio
Pressão do vapor:	não aplicável	
Viscosidade:	não aplicável	
Solubilidade em água:	2300 g/l	
pH:	cerca de 2,6 com 50 g/l de água a 20 °C	
Ponto de inflamação:	não aplicável	
Ponto de ignição:	não aplicável	
Limites de explosão:	não aplicável	

10. Estabilidade e reactividade

Decomposição-térmica: Início da decomposição a partir de > 1200 °C.
 Produtos de decomposição perigosos: Não se verificam produtos de decomposição perigosos.
 Reacções perigosas: Não se verificam reacções perigosas.

11. Informação toxicológica

Toxicidade aguda:
 DL₅₀ oral, ratazana: 3530 mg/kg

Olho de coelho: não irritante
 Pele de coelho (24 h): não irritante

(Análises no Instituto de Toxicologia da Bayer AG)

12. Informação ecológica

Toxicidade aguda para as bactérias:
 bactérias de lodo activado: EC₅₀ 10 000 mg/l

Toxicidade aguda para peixes:
 Brachydanio rerio CL₅₀: 10 000 mg/l

(Análises no Instituto de Análise do Ambiente e Avaliações da Bayer AG)

Classe de perigo para a água (WGK): 2 - perigoso para a água
 WGK = Classificação de acordo com a lei alemã das águas

Evitar a penetração nos cursos de águas, nas águas residuais e no solo.

*13. Questões relativas à eliminação

Estudar a possibilidade de reutilização. Tendo em conta as prescrições das autoridades locais, pode ser depositado em recipientes fechados num depósito apropriado. Contactar o fabricante.

Remoção de embalagens vazias: Entregar na instalação de incineração autorizada.

*14. Informações relativas ao transporte

GGVSee/Código IMDG: -- UN-Nº -- MFAG: -- EmS: --
 PG: -- MPD: --
 GGVE/GGVS: Cl. -- Nº -- RID/ADR: Cl. -- Nº --
 ADNR: Cl. -- Nº -- Cat. -- ICAO/IATA-DGR: not restr.
 Declaração na expedição por via terrestre: --
 Declaração na expedição por via marítima: --
 Declaração transporte aéreo: --

(continua)

Folha de Dados de Segurança

002538/02

Data de edição: 20 de Maio de 1996
Chromosal B

Página 03 de 03

***14. Informações relativas ao transporte (Continuação)**

Outras indicações:

Mercadoria não perigosa durante o transporte. Manter separado de produtos alimentares.

***15. Informação sobre regulamentação**

Não é necessária etiquetagem segundo as directivas da CEE.

16. Outras informações

As indicações dadas baseiam-se no estado actual dos nossos conhecimentos.
A folha de dados de segurança descreve os produtos do ponto de vista das exigências de segurança. As indicações não devem ser consideradas como garantia das propriedades específicas.