

Avaliação do risco toxicológico à saúde humana associado ao incremento do fluxo de cromo antrópico em segmentos fluviais afetados por curtumes

Maria Lucia Kolowski RODRIGUES^{1,2}, Débora Karine KOLLER¹, Teresinha GUERRA³ & Milton Luiz Laquintinie FORMOSO²

1. Fundação Estadual de Proteção Ambiental Henrique Luiz Roessler. Rua Aurélio Porto, 45, CEP 90.620-090, Porto Alegre, RS, Brasil. E-mail: metaisfepam@hotmail.com

2. Programa de Pós-graduação em Geociências. Instituto de Geociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Av. Bento Gonçalves, 9500, caixa postal 15001, CEP 91.501-900, Porto Alegre, RS, Brasil. E-mail: milton.formoso@ufrgs.br

3. Programa de Pós-graduação em Ecologia. Instituto de Biociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Av. Bento Gonçalves, 9500, prédio 43411, sala 206, CEP 91.540-000, Porto Alegre, RS, Brasil. E-mail: tg@ufrgs.br

Recebido em 12/2008. Aceito para publicação em 04/2009.

Versão online publicada em 14/06/2010 no endereço www.pesquisasemgeociencias.ufrgs.br

Resumo - Neste estudo, empregou-se uma abordagem dinâmica, baseada em modelo de balanço de massa, para avaliar fluxos afluentes e efluentes de cromo em segmentos selecionados dos rios Cadeia e Feitoria (RS, Brasil), visando identificar aportes a partir da atividade dos curtumes instalados na região. Empregando um traçador geoquímico de fontes naturais (ferro), em associação com o método de análise de risco da Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos, a estratégia permitiu rastrear o incremento potencial do risco toxicológico à saúde humana em cada segmento avaliado, referente à ingestão de água contaminada com cromo de origem antrópica. Para aplicação do modelo numérico, usaram-se dados secundários de vazão e concentração de cromo, obtidos em dez pontos de amostragem, em quatro estações do ano – julho/1999, outubro/1999, janeiro/2000 e abril/2000. Embora os resultados indicassem teores abaixo do limite de detecção para a forma mais tóxica de cromo (hexavalente), assumiu-se um cenário crítico na estimativa do risco: ingestão de água bruta e possibilidade de conversão de todo o Cr^{3+} presente a Cr^{6+} . Calculados os fluxos afluentes e efluentes de cada segmento, constatou-se uma exportação de cromo do rio Feitoria para o Cadeia e deste para o rio Caí, contribuinte do lago Guaíba. Todos os quocientes de risco obtidos foram inferiores à unidade, sugerindo ausência de possíveis efeitos toxicológicos adversos por ingestão de água contaminada com cromo. Por outro lado, a aplicação do modelo permitiu identificar segmentos fluviais e períodos do ano com incrementos de risco mais elevados, potencialmente decorrentes da contribuição de curtumes. O período de maior risco foi janeiro/2000, em condições de menor disponibilidade hídrica, que destacam a contribuição pontual dos curtumes. Os incrementos no fluxo de cromo antrópico e os correspondentes incrementos de risco foram maiores no trecho inferior do rio Feitoria, onde se concentram curtumes.

Palavras-chave: cromo, fluxo, quociente de risco, avaliação de risco, curtume, água.

Abstract - EVALUATION OF THE TOXICOLOGICAL RISK TO HUMAN HEALTH ASSOCIATED WITH THE FLUX INCREMENT OF ANTHROPIC CHROMIUM IN RIVER SEGMENTS AFFECTED BY TANNERIES. In this study a dynamic approach based on a mass balance model was used to evaluate chromium influxes and outfluxes in selected segments of the Cadeia and Feitoria rivers (RS, Brazil), with a view to identifying inputs from the activity of tanneries in the region. Using a geochemical tracer from natural sources (iron), in association with the risk analysis method of the Environmental Protection Agency of the United States, the strategy allowed screening the potential increment in toxicological risk to the human health in each segment evaluated, concerning the ingestion of water contaminated with chromium from anthropic sources. In order to apply the numerical model, secondary flow and chromium concentration data were used, obtained at ten sampling points on July/1999, October/1999, January/2000 and April/2000. Although the results indicated contents below the detection

limit for the most toxic form of chromium (hexavalent), a critical scenario was assumed in estimating risk: ingestion of raw water and possibility of converting all of the Cr^{3+} present into Cr^{6+} . Once the fluxes entering and leaving each segment were calculated, a chromium export was found from the Feitoria river to the Cadeia, and from this to the Caí river, which contributes to the Guaíba lake. All of the risk quotients obtained are below the unity, suggesting the absence of possible adverse toxicological effects caused by the ingestion of chromium-contaminated water. On the other hand, applying the model made it possible to identify river segments and periods of the year with higher risk increments, potentially resulting from tannery contribution. The period of highest risk was January/2000, under conditions of less water availability, which highlight the point contribution of tanneries. The increments in the flux of anthropic chromium, and the corresponding risk increments were higher in the lower reach of the Feitoria river, where tanneries are concentrated.

Keywords: chromium, flux, hazard quotient, risk assessment, tannery, water.

1. Introdução

Em todos os sistemas aquáticos, o comportamento dos metais está vinculado ao movimento da água. Nas águas correntes, porém, a influência dos fatores hidrodinâmicos é muito mais acentuada, tornando o estudo dos metais ainda mais complexo, pois, além dos processos químicos e biológicos envolvidos, estes elementos ainda são transportados fisicamente, no sentido de jusante. Visando o entendimento da dinâmica dos metais, os rios podem ser segmentados em diversos trechos, entre os quais ocorre a transferência de materiais dissolvidos e suspensos, impulsionada pelo escoamento superficial (Hart & Hines, 1995). Tal estratégia permite avaliar transferências de massa entre diferentes segmentos fluviais, contabilizando as entradas (fluxos afluentes de metais) e as saídas (fluxos efluentes de metais) em cada compartimento.

Diversos estudos enfatizam a necessidade de se adotar uma abordagem dinâmica para avaliar gradientes de poluição por metais ao longo de sistemas fluviais (Laybauer, 1995; Hatje, 1996; Hatje et al, 1998; Laybauer & Bidone, 1998; Ortiz, 2000; Spanemberg, 1999; Bidone et al., 2000, 2001; Guerra, 2000). Bidone *et al.* (2000) alertam que os estudos realizados sobre o tema podem constituir instrumentos frágeis de gestão ambiental, pois, geralmente, envolvem apenas o monitoramento periódico do teor de metais nas águas fluviais e a posterior comparação com padrões de qualidade estabelecidos na legislação. Dessa forma, poderiam ser insuficientes para identificar os reais gradientes de contaminação por metais, para quantificar as cargas metálicas lançadas às correntes e, principalmente, para avaliar, hierarquizar e priorizar medidas de controle da poluição em função do risco de

exposição das populações humanas. Os mesmos autores apresentam um modelo de balanço de massa para determinação dos fluxos de metais ao longo dos rios, que propõe diferenciar suas componentes natural e antrópica, fornecendo os dados básicos necessários a um subseqüente rastreamento dos potenciais riscos à saúde humana, com o objetivo de estabelecer padrões de qualidade ambiental específicos para cada região avaliada.

A avaliação de risco toxicológico é uma análise da potencial ocorrência de efeitos adversos à saúde humana e ao meio ambiente, no presente e/ou no futuro, causados pela liberação de substâncias perigosas por quaisquer atividades antrópicas ou mesmo naturais, em uma área física delimitada. A avaliação de risco toxicológico tem uma expressão quantitativa, pois caracteriza individualmente os contaminantes, usando modelos estatísticos e biológicos, com o objetivo de calcular estimativas numéricas do risco ou de derivar critérios numéricos de qualidade regionalizados para diferentes meios (USEPA, 1989; Bidone *et al.*, 2000). Entre as áreas expostas a riscos no Rio Grande do Sul, destacam-se aquelas sob a influência de curtumes, um dos ramos produtivos com maior potencial poluidor. Juntamente com o setor calçadista, os curtumes constituem a atividade industrial predominante no estado (Krieger, 2000). Durante o processo de curtimento, as peles previamente preparadas passam por tratamento com soluções de substâncias curtentes, tornando-se imputrescíveis. Atualmente, a técnica de curtimento ao cromo é utilizada em mais de 80% da produção mundial, sendo que no Brasil este número ultrapassa 90%. O amplo uso dos sais de cromo como curtentes decorre das características peculiares conferidas ao couro, como elevada

versatilidade, estabilidade à luz e ao calor, estabilidade hidrotérmica, resistência física superior, ciclos curtos de produção, boas propriedades tintoriais, maciez, elasticidade e baixa massa específica (MK Química do Brasil, 2002). Por outro lado, cada vez mais existem evidências de alterações no ciclo biogeoquímico do cromo decorrentes da atividade humana, sendo relativamente pouco conhecida a influência potencial do metal nos sistemas ecológicos, principalmente porque as interações de seus diferentes estados de oxidação no meio ambiente são extremamente complexas. Ainda que exista grande preocupação quanto ao gradual enriquecimento de cromo em áreas de concentração de curtumes, os custos vantajosos e a alta qualidade conferida ao produto acabado não favorecem uma alteração no atual cenário de seu uso nos processos produtivos. Em vista disso, é importante a adoção de medidas que promovam o conhecimento e um controle mais eficaz das cargas de cromo lançadas às correntes fluviais, especialmente nas áreas do Estado que concentram a atividade de curtumes.

Utilizando uma estratégia de abordagem dinâmica, baseada em modelo de balanço de massa, consorciada a uma análise prospectiva do risco à saúde humana, os objetivos do presente estudo são: a) avaliar os fluxos afluentes e efluentes de cromo em segmentos previamente selecionados dos rios Cadeia e Feitoria (RS, Brasil), afetados pela contribuição de curtumes, buscando reconhecer processos de exportação e/ou acumulação do metal; b) rastrear o incremento potencial do risco toxicológico não carcinogênico à saúde humana associado aos teores de cromo introduzidos pela atividade de curtumes nos segmentos fluviais selecionados, previamente identificados com o uso de um traçador geoquímico de fontes naturais.

A área selecionada para estudo mostra-se particularmente adequada para uma avaliação do impacto associado à atividade de curtumes, os quais representam localmente a fonte industrial mais relevante para a introdução de metais antrópicos no ambiente fluvial. No desenvolvimento do estudo, empregaram-se dados de vazão e concentração de cromo, anteriormente publicados por Rodrigues & Formoso (2005), Rodrigues & Formoso (2006) e Rodrigues (2007). Ressalta-se que todas as amostras de água coletadas nos rios Cadeia e Feitoria apresentaram concentrações de Cr^{6+} abaixo do limite de detecção (LD) do método analítico (<10ppb). Mesmo assim,

considerou-se um cenário crítico para aplicação do modelo proposto, ou seja, a ingestão de água bruta e a possibilidade de conversão de todo o cromo presente à forma mais tóxica (hexavalente). Segundo Bartlett & James (1979), a ocorrência de condições ambientais favoráveis pode causar a interconversão das espécies Cr^{3+} e Cr^{6+} . Devido ao elevado potencial de redução do par $\text{Cr}^{6+}/\text{Cr}^{3+}$, a oxidação do cromo trivalente não é um processo facilmente observado, pois a oxidação pelo oxigênio é muito lenta, mas pode ser causada pela presença de óxidos de manganês (MnO_2).

2. Materiais e métodos

2.1 Área de estudo

Os rios Cadeia e Feitoria (Fig. 1) localizam-se sobre a Encosta da Serra do Nordeste (RS, Brasil) e pertencem à bacia hidrográfica do rio Caí, um dos formadores do Lago Guaíba. Drenam uma área de aproximadamente 900 km², que se estende por 19 municípios. O relevo da bacia dos rios Cadeia e Feitoria é bastante variado, ocorrendo regiões planas ou suavemente onduladas nas porções mais baixas e regiões fortemente onduladas ou montanhosas nas encostas. Nos terrenos mais acidentados, observa-se a predominância da cobertura vegetal nativa. As altitudes variam de 800 m, no Planalto, até 10 m, junto ao rio Caí (FEPAM/FINEP, 2003). Conforme a classificação de von Koeppen, a região da Encosta Superior apresenta um clima do tipo Cfb (temperado com chuvas bem distribuídas durante o ano), enquanto a Encosta Inferior é do tipo Cfa (clima subtropical, com precipitações regulares durante todo o ano). Na Encosta Superior, as temperaturas médias são mais baixas (15-18°C) e a precipitação pluviométrica é mais intensa (1600-2100 mm/ano), em comparação à Encosta Inferior (17-20°C e 1400-2000 mm/ano, respectivamente) (Travassos, 1994). A geologia local compreende rochas das formações Botucatu e Serra Geral, pertencentes ao Grupo São Bento da Bacia do Paraná, além de sedimentos aluvionares e lacustres da cobertura cenozóica do Terciário (CPRM/PRÓ-GUAÍBA/FEPAM, 1998). Os solos das regiões mais elevadas originam-se, principalmente, da intemperização de basaltos, enquanto em menores altitudes derivam do arenito Botucatu.

Em geral, os solos apresentam boa drenagem, caráter ácido, alto teor de óxidos (notadamente de ferro) e profundidades variáveis, conforme o relevo sobre o qual se desenvolveram. Nas regiões de encosta, observam-se solos litólicos, associados a outros tipos de solos. Nos topos, terraços e várzeas, encontram-se solos mais

estáveis, pouco profundos a profundos e evoluídos. Nas áreas intermediárias, entre as encostas e os terraços, ocorrem solos de altitude do tipo Cambissolos, enquanto na parte mais baixa da bacia, verificam-se solos originados dos arenitos Botucatu (FEPAM/FINEP, 2003).

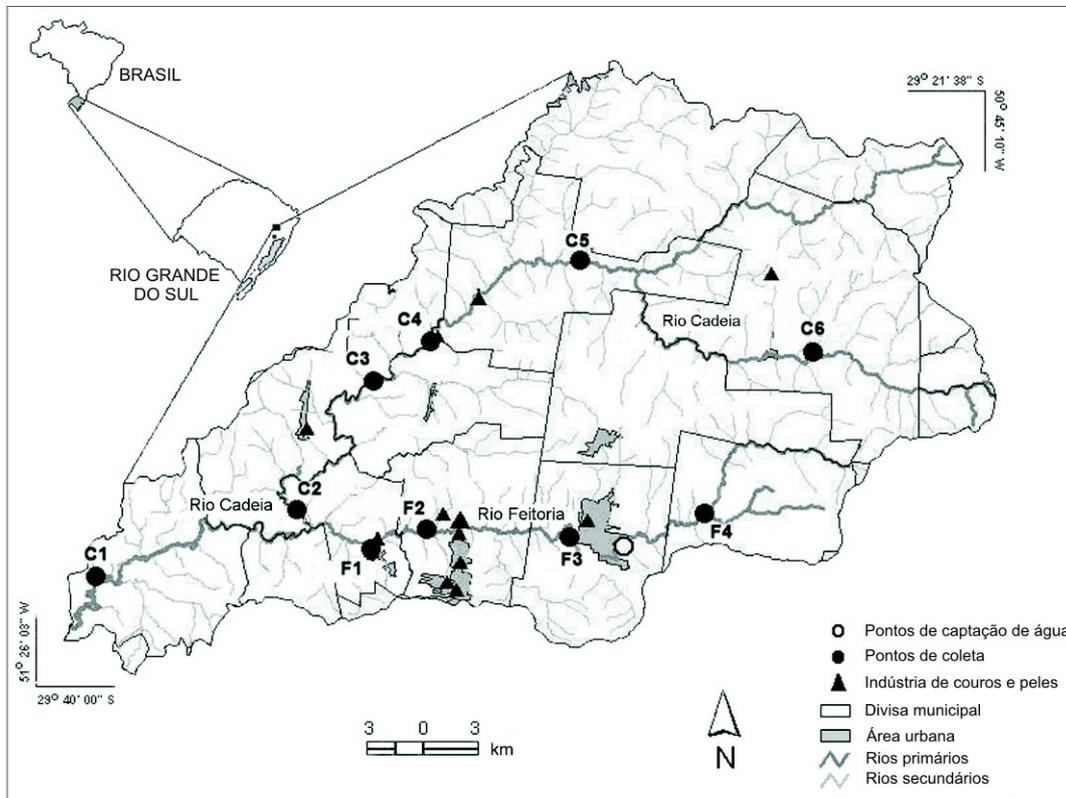


Figura 1. Localização da área de estudo e dos pontos avaliados.

A população distribui-se heterogeneamente nos limites da bacia, com aproximadamente 35.000 habitantes nas cidades e 25.000 no meio rural. A região apresenta o minifúndio como base da estrutura fundiária, com mão-de-obra familiar ocupada com agricultura de subsistência e produção de culturas comerciais temporárias e permanentes. Em algumas propriedades, é praticado o reflorestamento com acácia negra e eucalipto. Juntamente com essas culturas, ocorre a criação de animais de pequeno porte, como aves e suínos, e também de gado leiteiro (FEPAM/FINEP, 2003).

Mudanças socioeconômicas ocorridas entre as décadas de 1930 e 1970 promoveram transformações na economia da região, que passou de uma estrutura originalmente baseada

na agricultura familiar para uma economia de caráter urbano-industrial, apoiada na produção do setor coureiro-calçadista. O processo de industrialização mais acelerado teve início, de fato, ao redor de 1970, quando as empresas passaram a investir na ampliação do parque produtivo, na melhoria do nível tecnológico e na concentração de capital, inserindo-se no mercado consumidor internacional. Atualmente, curtumes de médio e pequeno porte estruturam a economia do conjunto de municípios que fazem parte da bacia dos rios Cadeia e Feitoria (Lopes & Franco, 2008). Previamente ao lançamento nos corpos hídricos receptores, os efluentes líquidos desses curtumes devem passar por tratamento primário e secundário, visando atender padrões estabelecidos na legislação estadual (SSMA, 1989).

2.2 Obtenção dos dados de vazão e teor de metais nas águas fluviais

A figura 1 ilustra os dez locais selecionados para estudo - F4 a F1, no rio Feitoria, e C6 a C1, no rio Cadeia. Visando contemplar diferentes cenários hidrológicos, realizaram-se quatro campanhas para coleta de dados, em julho/1999 (inverno), outubro/1999 (primavera), janeiro/2000 (verão) e abril/2000 (outono). Por estarem geograficamente afastados da influência de fontes antrópicas potenciais, os pontos F4 e C6 serviram como referências para estimativa do nível basal de metais nas águas superficiais de cada rio. Bidone *et al.* (2001) referem que é importante comparar o incremento de risco potencial que pode ser atribuído à atividade humana, em relação àquele que ocorre naturalmente, utilizando locais não impactados na bacia hidrográfica, como padrão de comparação dos resultados. Os mesmos autores comentam que, devido à influência de atividades humanas, a disponibilidade de metais a partir das fases sólidas (material particulado suspenso e sedimento) pode sofrer alterações, as quais devem ser identificadas e quantificadas. Assim,

mesmo que a legislação ambiental geralmente faça referência apenas à concentração total dos metais nas águas, a fração dissolvida é a mais biodisponível, sendo recomendável a sua avaliação em separado.

A coleta e a preservação das amostras para análise de metais, na forma total e dissolvida, seguiram procedimentos descritos em CETESB (1977), NBR 9898 (ABNT, 1987) e APHA (1995). As análises foram realizadas no Laboratório da Fundação Estadual de Proteção Ambiental do Estado do Rio Grande do Sul (FEPAM), conforme metodologias constantes em APHA (1995). Na análise do teor total de metais, usaram-se amostras integrais, preservadas no momento da coleta a $\text{pH} < 2$. Para avaliar o teor dissolvido de metais, utilizaram-se porções das amostras naturais, filtradas em membrana de éster de celulose, com porosidade de 45 μm , e imediatamente preservadas a $\text{pH} < 2$. A tabela 1 apresenta os parâmetros avaliados nas amostras, indicando as respectivas metodologias analíticas e os LD. Definiu-se o LD como o triplo da concentração equivalente ao ruído de fundo do equipamento de análise (APHA, 1995).

Tabela 1. Parâmetros analisados nas amostras de água, métodos analíticos e respectivos limites de detecção (LD).

Parâmetro	Método de Extração	Sistema de Análise	Limite de Detecção ($\mu\text{g/l}$)
Cromo (total e dissolvido)	Digestão e concentração da amostra (5x), com ácido nítrico concentrado, em chapa quente.	Espectrômetro de emissão por plasma indutivamente acoplado (Jobin Yvon 38S), equipado com nebulizador ultra-sônico (CETAC U-50000).	0,2
Alumínio (total e dissolvido)	Digestão e concentração da amostra (5x), com ácidos nítrico e clorídrico concentrados, em chapa quente.	Espectrômetro de absorção atômica (Varian 250-plus), operando com chama óxido nítrico/acetileno e supressão de ionização com solução de cloreto de potássio a 2%.	100
Ferro (total e dissolvido)	Digestão e concentração da amostra (5x), com ácido nítrico concentrado, em chapa quente.	Espectrômetro de absorção atômica (Varian 250-plus), operando com chama ar/acetileno.	10
Cromo hexavalente (dissolvido)	Complexação com difenilcarbazida	Espectrômetro UV/visível (Varian DMS-80).	10

Para determinar as descargas fluviais, técnicos do Instituto de Pesquisas Hidráulicas da Universidade Federal do Rio Grande do Sul realizaram medições nos pontos C3, C1 e F1, em todas as datas de coleta. Para tanto, empregaram o método de integração de velocidades, as quais foram medidas com molinete fluviométrico em seções transversais do leito. Para os demais locais, calcularam-se as vazões através do método da proporcionalidade com as áreas de drenagem, utilizando a seguinte fórmula: $Q_{ref}/A_{ref} = Q_n/A_n$, onde Q_{ref} = vazão medida na seção fluvial de

referência (m^3/s), A_{ref} = área de drenagem na seção de referência (km^2), Q_n = vazão a estimar (m^3/s) e A_n = área de drenagem (km^2) no ponto onde será determinada a vazão. Utilizaram-se como referenciais os pontos C3, para estimativas de vazão no rio Cadeia, e F1, para o rio Feitoria. Obtiveram-se as áreas de drenagem com auxílio de um mapa digitalizado da bacia, onde foram assinalados os divisores de águas. Dividiu-se a superfície total em dez sub-bacias, tendo os pontos de coleta como exutórios (Rodrigues, 2007).

2.3 Cálculo do incremento no fluxo de metais nos segmentos fluviais selecionados, com estimativa das componentes natural e antrópica de cromo

A equação 1 representa, de forma genérica, o esquema de cálculo utilizado (Bidone *et al.*, 2000), sendo os fluxos definidos pelo produto das variáveis vazão e concentração do metal na água. Desse modo, a capacidade de mistura e diluição do meio hídrico não é diretamente considerada. Para ilustrar a ordem de grandeza das cargas transportadas, assumiram-se vazão e concentração dos metais avaliados como constantes ao longo do dia de coleta, de modo a expressar valores hipotéticos de fluxos diários (kg/dia).

Transferência de massa (exportação, acumulação ou equilíbrio) = Fluxo afluente (input) - Fluxo efluente (output) ± Massa interna (adicionada, transformada ou suprimida) (1)

Visando adotar uma abordagem conservadora, considerou-se ainda a predominância de condições de fluxo laminar, ou seja, de um cenário crítico em relação à capacidade suporte do meio receptor das cargas metálicas antrópicas (Ortiz, 2000).

O termo referente à massa interna na equação 1 está relacionado aos processos hidrogeoquímicos que ocorrem dentro de cada segmento fluvial. Considera-se que o principal processo envolvido nesse termo contempla a possibilidade de incorporação dos metais aos sedimentos, com conseqüente formação de estoques de origem antrópica e/ou natural (Spanemberg, 1999; Ortiz, 2000). Conforme Bidone *et al.* (2000), outra consideração necessária é a definição do estado operacional do balanço de massa como estacionário. Isto significa que não ocorre variação no volume de água no segmento fluvial durante o período de tempo considerado na análise, ou seja, as vazões de entrada e saída são constantes neste intervalo. Considerando que o termo transferência de massa da equação 1 pode ser expresso como $dC/dt \cdot DV$ e que não há variação no volume de água, o termo da esquerda torna-se nulo e o esquema geral pode ser simplificado pela equação 2.

Fluxo afluente do metal = Fluxo efluente do metal ± Massa interna (2)

Se a massa interna for negativa, o fluxo de

entrada é maior que o de saída e ocorre retirada de metais da coluna d'água, com incorporação ao estoque sedimentar. Por outro lado, se a massa interna for positiva, uma carga de metais foi adicionada ou gerada no segmento fluvial, seja por liberação a partir dos sedimentos ou existência de fontes emissoras, naturais e/ou antrópicas (Ortiz, 2000). Para determinar a origem da massa interna de metais (incremento de fluxo) e segregar suas componentes natural e antrópica, a estratégia proposta utiliza a assinatura geoquímica de fontes naturais, selecionando um dos elementos analisados como indicador. Assim, a abordagem metodológica utilizada neste estudo pode ser sintetizada pela equação 3. Para áreas basálticas do Estado, pode-se optar pelo uso do ferro como traçador natural, por ser um dos principais constituintes das rochas e solos locais e por estar ampla e homogênea disseminado ao longo dos cursos d'água. Por outro lado, devido ao envolvimento do ferro em complexas reações redox no ambiente fluvial, também pode ser considerado o emprego de outros elementos, como alumínio ou titânio.

$$CA = (FAMe - FEMe) - [(FEEi - FAEi) \times (FEMeC/FEEiC)] \quad (3)$$

Onde:

CA = componente antrópica do incremento total do fluxo do metal no segmento;

(FEMe - FAME) = massa interna ou incremento total de fluxo do metal no segmento;

FEMe = fluxo efluente do metal no segmento;

FAME = fluxo afluente do metal no segmento;

FEEi = fluxo efluente do elemento indicador de fonte natural no segmento;

FAEi = fluxo afluente do elemento indicador de fonte natural no segmento;

FEMeC = fluxo efluente do metal no ponto controle;

FEEiC = fluxo efluente do elemento indicador de fonte natural no ponto controle;

(FEMeC / FEEiC) = razão entre os fluxos efluentes

do metal considerado e do indicador de fonte natural na saída do segmento controle (que seria aproximadamente constante se os incrementos antrópicos de metais fossem negligenciáveis ao longo do rio);

$[(FEEi - FAEi) \times (FEMeC / FEEiC)]$ = componente natural do incremento total de fluxo do metal no segmento considerado.

2.4 Avaliação do potencial risco toxicológico não carcinogênico à saúde humana associado à componente antrópica do incremento no fluxo de cromo

Uma vez identificada a parcela de contribuição antrópica para o incremento no fluxo de metais no segmento considerado, rastreou-se o incremento potencial de risco toxicológico à saúde humana associado, seguindo procedimentos descritos em USEPA (1989) e Rodrigues & Formoso (2005). A análise de risco proposta envolve a estimativa do nível de exposição a cada metal investigado (Eq. 4) e a avaliação da respectiva toxicidade. O risco potencial de dano crônico não carcinogênico à saúde humana é avaliado com o quociente de risco (QR), que é a razão entre a dose de exposição e a dose de referência (RfD), abaixo da qual mesmo organismos sensíveis estariam isentos de efeitos prejudiciais. Quando $QR > 1$, existe risco de dano potencial à saúde humana (USEPA, 1989; USEPA, 2001).

$$D = (C \times TI \times FE \times DE) / (PC \times TM) \quad (4); \text{ onde:}$$

D = dose de exposição ou dose ingerida de cromo antrópico (mg/kg.dia);

C = concentração de cromo antrópico na água, total ou dissolvido (mg/L);

TI = taxa de ingestão diária de água (2 L/dia);

FE = frequência de exposição (365 dias/ano);

DE = duração da exposição (70 anos);

PC = peso corporal do indivíduo (70 kg);

TM = tempo médio de exposição (25.550 dias).

No presente estudo, rastreou-se o risco à saúde humana considerando um cenário crítico, ou seja, além da ingestão de água bruta, assumiu-se que o cromo presente nas águas na forma trivalente poderia ser integralmente convertido à forma mais tóxica (Cr^{6+}). Assim, a dose de referência utilizada correspondeu ao valor citado por USEPA (2004) para avaliação da toxicidade do Cr^{6+} , ou seja, 3.10^{-3} mg/kg.dia. Mesmo que nas águas naturais, possam geralmente inexistir condições favoráveis à oxidação do Cr^{3+} , a própria legislação brasileira tem demonstrado preocupação no sentido de incluir, no padrão de qualidade de cromo, a possibilidade de interconversão entre espécies (Lee & Jones, 1997). Nesse sentido, a Resolução CONAMA-357 alterou para 50 mg/L de cromo total o limite máximo permitido para águas de classe 1, 2 e 3 (CONAMA, 2005), anteriormente estabelecido pela Resolução CONAMA-20 em 500 mg/L de Cr^{3+} e 50 mg/L de Cr^{6+} (CONAMA, 1986).

Finalmente, a componente antrópica da concentração de cromo foi calculada através do produto da concentração medida por um fator numérico, o qual corresponde ao percentual da fração antrópica no fluxo estimado mediante aplicação do modelo numérico.

3. Resultados

A tabela 2 apresenta os dados secundários usados na aplicação do modelo de balanço de massa, ou seja, área de drenagem acumulada em cada ponto de amostragem (km^2), vazão (m^3/s) e concentração dos metais avaliados na água, na forma total e dissolvida (mg/L) (Rodrigues & Formoso, 2005; Rodrigues, 2007). A mesma tabela mostra o resultado do cálculo dos fluxos de cromo e também dos fluxos de ferro e alumínio, testados como elementos traçadores de fontes naturais, expressos em kg/dia. Ressalta-se que a variável cromo hexavalente não consta na planilha, por ter apresentado valores não detectados em todas as datas, para todos os pontos de amostragem.

Tabela 2. Parâmetros utilizados naimentação do modelo numérico - área de drenagem acumulada (km²), vazão (m³/s), concentração de cromo, ferro e alumínio nas formas total (T) e dissolvida (D) (mg/L), e estimativa dos fluxos (kg/dia) e fluxos específicos (kg/dia.km²).

LOCAL	DATA	ÁREA	VAZÃO	CONCENTRAÇÃO										FLUXOS (F)										FLUXOS ESPECÍFICOS (Fesp)									
				Cr _T		Fe _T		Al _T		Cr _D		Fe _D		Al _D		fCr _T	fFe _T	fAl _T	fCr _D	fFe _D	fAl _D	fesp Cr _T	fesp Fe _T	fesp Al _T	fesp Cr _D	fesp Fe _D	fesp Al _D						
				µg/L	µg/L	µg/L	µg/L	µg/L	µg/L	µg/L	µg/L	µg/L	µg/L	kg/dia	kg/dia													kg/dia	kg/dia	kg/dia	kg/dia	kg/dia.km ²	kg/dia.km ²
C6	jul/99	67,4	0,52	0,57	1570	1350	0,24	157	94,0	0,03	70	61	0,01	7,04	4,2	0,0040	1,05	0,90	0,0002	0,10	0,06	0,0002	0,10	0,06									
	out/99	67,4	3,88	0,35	587	524	0,10	127	91,0	0,12	197	176	0,03	42,6	30,5	0,0018	2,92	2,61	0,0005	0,63	0,45	0,0005	0,63	0,45									
	jan/00	67,4	0,15	0,31	716	595	0,22	303	153	0,00	9,0	7,5	0,00	3,80	1,9	0,0001	0,14	0,11	0,0000	0,06	0,03	0,0000	0,06	0,03									
	abr/00	67,4	1,05	0,26	591	696	0,10	163	50,0	0,02	54	63	0,01	14,8	4,6	0,0003	0,80	0,94	0,0001	0,22	0,07	0,0001	0,22	0,07									
C5	jul/99	281	2,16	0,52	471	364	0,38	210	136	0,10	88	68	0,07	39,2	25,4	0,0003	0,31	0,24	0,0002	0,14	0,09	0,0002	0,14	0,09									
	out/99	281	16,2	1,45	1040	1300	0,91	537	821	2,03	1453	1816	1,27	750	1147	0,0072	5,18	6,48	0,0045	2,68	4,09	0,0045	2,68	4,09									
	jan/00	281	0,61	1,2	2920	2850	0,21	339	322	0,06	153	149	0,01	17,7	16,8	0,0002	0,55	0,54	0,0000	0,06	0,06	0,0000	0,06	0,06									
	abr/00	281	4,40	0,75	1180	1450	0,10	325	501	0,29	448	551	0,04	123	190	0,0010	1,60	1,96	0,0001	0,44	0,68	0,0001	0,44	0,68									
C4	jul/99	411	3,16	3,46	629	597	2,73	307	216	0,95	172	163	0,75	83,9	59,1	0,0023	0,42	0,40	0,0018	0,20	0,14	0,0018	0,20	0,14									
	out/99	411	23,7	1,8	1540	1450	0,76	445	574	3,68	3147	2963	1,56	909	1173	0,0090	7,67	7,23	0,0038	2,22	2,86	0,0038	2,22	2,86									
	jan/00	411	0,89	2,81	1670	1870	0,49	393	467	0,21	128	143	0,04	30,1	35,7	0,0005	0,31	0,35	0,0001	0,07	0,09	0,0001	0,07	0,09									
	abr/00	411	6,43	1,51	1090	1300	0,67	398	418	0,84	606	722	0,37	221	232	0,0020	1,47	1,76	0,0009	0,54	0,57	0,0009	0,54	0,57									
C3	jul/99	471	3,63	2,54	685	652	1,08	269	210	0,80	215	204	0,34	84,3	65,8	0,0017	0,46	0,43	0,0007	0,18	0,14	0,0007	0,18	0,14									
	out/99	471	27,1	3,32	1950	2280	1,73	760	1450	7,78	4567	5340	4,05	1780	3396	0,0165	9,70	11,3	0,0086	3,78	7,21	0,0086	3,78	7,21									
	jan/00	471	1,01	2,87	930	994	1,01	286	235	0,25	82	87	0,09	25,1	20,6	0,0005	1,17	0,19	0,0002	0,05	0,04	0,0002	0,05	0,04									
	abr/00	471	7,37	2,16	1170	1430	0,27	407	511	1,38	745	911	0,17	259	325	0,0029	1,58	1,93	0,0004	0,55	0,69	0,0004	0,55	0,69									
C2	jul/99	527	4,06	5,99	758	691	3,37	271	200	2,10	266	242	1,18	95,0	70,1	0,0040	0,50	0,46	0,0022	0,18	0,13	0,0022	0,18	0,13									
	out/99	527	30,3	12,1	2530	1620	5,63	569	724	31,7	6626	4243	14,7	1490	1896	0,0602	12,6	8,06	0,0280	2,83	3,60	0,0280	2,83	3,60									
	jan/00	527	1,13	9,16	1810	1860	1,62	206	131	0,90	177	182	0,16	20,2	12,8	0,0017	0,34	0,35	0,0003	0,04	0,02	0,0003	0,04	0,02									
	abr/00	527	8,24	6,10	1160	1140	1,85	330	386	4,34	826	812	1,32	235	275	0,0083	1,57	1,54	0,0025	0,45	0,52	0,0025	0,45	0,52									
C1	jul/99	889	6,73	15,4	1440	1210	6,84	322	150	8,97	837	703	3,98	187	87,2	0,0101	0,94	0,79	0,0045	0,21	0,10	0,0045	0,21	0,10									
	out/99	889	48,5	14,0	3640	2970	6,29	870	926	58,6	15243	12437	26,3	3643	3878	0,0660	17,2	14,0	0,0296	4,10	4,36	0,0296	4,10	4,36									
	jan/00	889	2,23	6,37	842	570	3,14	282	156	1,22	162	110	0,60	54,2	30,0	0,0014	0,18	0,12	0,0007	0,06	0,03	0,0007	0,06	0,03									
	abr/00	889	9,53	8,21	1690	1720	1,57	384	446	6,76	1392	1417	1,29	316	367	0,0076	1,57	1,59	0,0015	0,36	0,41	0,0015	0,36	0,41									
F1	jul/99	215	2,02	29,4	2100	2200	1,30	273	150	5,12	366	384	2,28	47,6	26,2	0,0239	1,71	1,79	0,0106	0,22	0,12	0,0106	0,22	0,12									
	out/99	215	9,47	16,8	3470	3430	8,10	758	921	13,7	2838	2805	6,62	620	753	0,0640	13,2	13,1	0,0309	2,89	3,51	0,0309	2,89	3,51									
	jan/00	215	0,86	43,7	2300	2420	26,9	284	134	3,25	171	180	2,0	21,1	10,0	0,0152	0,80	0,84	0,0093	0,10	0,05	0,0093	0,10	0,05									
	abr/00	215	2,84	19,6	1470	1630	5,01	377	370	4,81	361	400	1,23	92,6	90,9	0,0224	1,68	1,87	0,0057	0,43	0,42	0,0057	0,43	0,42									
F2	jul/99	198	1,87	29,6	1050	1050	1,38	200	168	4,77	169	169	2,23	32,2	27,1	0,0240	0,85	0,85	0,0112	0,16	0,14	0,0112	0,16	0,14									
	out/99	198	8,75	29,9	2060	2340	12,9	627	727	22,6	1557	1769	9,75	474	550	0,1140	7,85	8,92	0,0492	2,39	2,77	0,0492	2,39	2,77									
	jan/00	198	0,80	37,6	1350	1520	4,76	184	144	2,59	93	105	0,33	12,7	9,9	0,0130	0,47	0,53	0,0017	0,06	0,05	0,0017	0,06	0,05									
	abr/00	198	2,63	6,61	1200	1220	1,59	260	438	1,50	272	277	0,36	46,5	99,4	0,0076	1,37	1,40	0,0018	0,23	0,20	0,0018	0,23	0,20									
F3	jul/99	137	1,29	4,74	693	685	3,62	260	275	0,53	77	76	0,40	28,9	30,6	0,0039	0,56	0,56	0,0029	0,21	0,22	0,0029	0,21	0,22									
	out/99	137	6,03	4,42	1840	2290	1,26	306	297	2,30	959	1194	0,66	160	155	0,0168	7,01	8,73	0,0048	1,17	1,13	0,0048	1,17	1,13									
	jan/00	137	0,55	7,17	2430	2390	0,97	365	387	0,34	115	113	0,05	17,3	18,4	0,0025	0,84	0,83	0,0003	0,13	0,13	0,0003	0,13	0,13									
	abr/00	137	1,81	1,54	902	1030	0,79	339	368	0,24	141	161	0,12	53,1	57,6	0,0018	1,03	1,18	0,0009	0,39	0,42	0,0009	0,39	0,42									
F4	jul/99	74,6	0,70	0,72	356	197	0,49	138	176	0,04	22	12	0,03	8,4	10,7	0,0006	0,29	0,16	0,0004	0,11	0,14	0,0004	0,11	0,14									
	out/99	74,6	3,29	1,07	699	578	0,51	253	310	0,30	199	164	0,15	72,0	88,2	0,0041	2,67	2,20	0,0020	0,96	1,18	0,0020	0,96	1,18									
	jan/00	74,6	0,30	0,81	645	800	0,41	242	275	0,02	17	21	0,01	6,3	7,1	0,0003	0,22	0,28	0,0001	0,08	0,10	0,0001	0,08	0,10									
	abr/00	74,6	0,90	0,68	527	672	0,10	193	258	0,06	45	57	0,01	16,5	22,0	0,0007	0,55	0,70	0,0001	0,20	0,27	0,0001	0,20	0,27									

Na figura 2, observa-se um aumento gradativo das concentrações de cromo total (Cr_T) e dissolvido (Cr_D) no sentido das nascentes para a foz nos dois rios avaliados. Mesmo que todos os valores observados estejam sempre abaixo do limite estabelecido na Resolução CONAMA-357

(CONAMA, 2005), que corresponde a $50 \mu gCr_T/L$, verifica-se um expressivo desvio da linha de base no trecho inferior da bacia (pontos C2, C1, F2 e F1), em comparação aos locais selecionados como referência (ponto C6 para o rio Cadeia e F4 para o rio Feitoria).

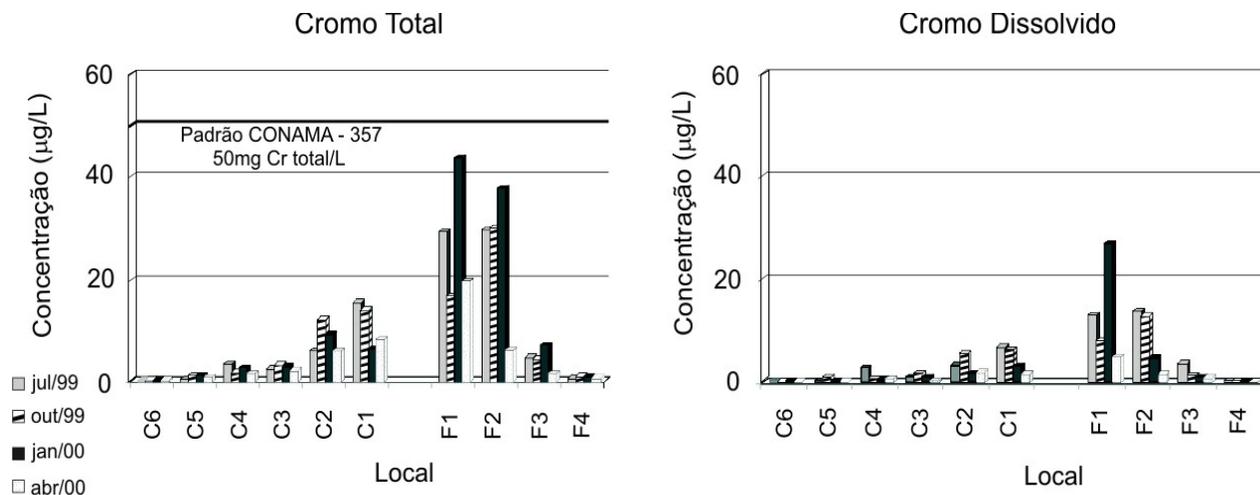


Figura 2. Concentrações de cromo total (a) e dissolvido (b), em $\mu g/L$, nas águas dos rios Cadeia e Feitoria (RS), no período de Julho/1999 a Abril/2000.

No rio Feitoria, os teores mais elevados de cromo ocorreram no ponto F1, com uma média de $27,4 \mu gCr_T/L$ e $13,3 \mu gCr_D/L$, seguido pelo ponto F2, com $25,9 \mu gCr_T/L$ e $8,3 \mu gCr_D/L$. No rio Cadeia, o ponto C1 apresentou as maiores concentrações médias do metal, com $11,0 \mu gCr_T/L$ e $4,5 \mu gCr_D/L$. Considerando todos os pontos de coleta, a fração dissolvida de cromo nas águas representou aproximadamente 40% do teor total, com um coeficiente de variação em torno de 50%.

Enquanto a avaliação das concentrações de cromo destacou como mais crítico o mês de menor vazão (Janeiro/2000), uma análise das tendências dos fluxos diários de cromo indicou um considerável aumento na carga de cromo transportada, tanto na forma total quanto dissolvida, no mês de Outubro/1999, ou seja, em condições de vazão mais elevada. No aspecto espacial, verificou-se nos dois rios geralmente um aumento dos fluxos de Cr_T e Cr_D no sentido das nascentes para a foz, constituindo exceção o ponto F1, em Outubro/1999, quando houve uma diminuição do fluxo em comparação ao ponto F2, situado a montante. Os maiores valores das cargas de cromo transportadas ocorreram no ponto C1 (São Sebastião do Caí), nas proximidades da desembocadura no rio Caí. Esse fato pode, em parte, refletir o aumento progressivo da área drenada e, conseqüentemente, as crescentes

descargas ao longo da bacia (Tab. 2, Fig. 3).

Para ilustrar a ordem de grandeza das cargas transportadas, assumindo que a vazão e a concentração sejam constantes ao longo do dia de amostragem, teríamos, em Outubro/1999 (cheia), uma exportação a partir do rio Cadeia de $58,6 \text{ kg } Cr_T/\text{dia}$ e de $26,3 \text{ kg } Cr_D/\text{dia}$. Enquanto isso, o rio Feitoria seria capaz de exportar para o rio Cadeia, na mesma data, $13,7 \text{ kg } Cr_T/\text{dia}$ e $6,6 \text{ kg } Cr_D/\text{dia}$. Em condição oposta de disponibilidade hídrica, no mês de Janeiro/2000 (seca), a exportação a partir do rio Cadeia seria reduzida para $1,2 \text{ kg } Cr_T/\text{dia}$ e $0,6 \text{ kg } Cr_D/\text{dia}$, enquanto a partir do rio Feitoria seria de $3,3 \text{ kg } Cr_T/\text{dia}$ e $2,0 \text{ kg } Cr_D/\text{dia}$.

Visando um melhor reconhecimento de tendências espaciais e temporais, buscou-se eliminar o efeito do aumento da vazão de montante para jusante, calculando também os fluxos específicos (Tab. 2), que correspondem ao material transportado diariamente por unidade de área da bacia hidrográfica. Conforme ilustra a figura 4, o rio Cadeia apresentou uma tendência de aumento dos fluxos específicos de Cr_T e Cr_D no sentido de montante para jusante, na amostragem de Outubro/1999, ou seja, no período de vazão mais elevada. Durante o período mais seco (Janeiro/2000), que teoricamente ressaltaria a contribuição de fontes pontuais de contaminação, não se verificou um aumento importante do fluxo

de Cr_T e Cr_D ao longo do rio Cadeia, o que pode indicar uma menor influência da atividade dos curtumes sobre a qualidade ambiental desse curso d'água. Por outro lado, nesse período mais seco, o rio Feitoria em geral exibiu um gradiente

espacial marcadamente positivo para Cr_T e Cr_D , o que estaria assinalando a crescente contribuição dos curtumes, à medida que ocorre um deslocamento no sentido da foz.

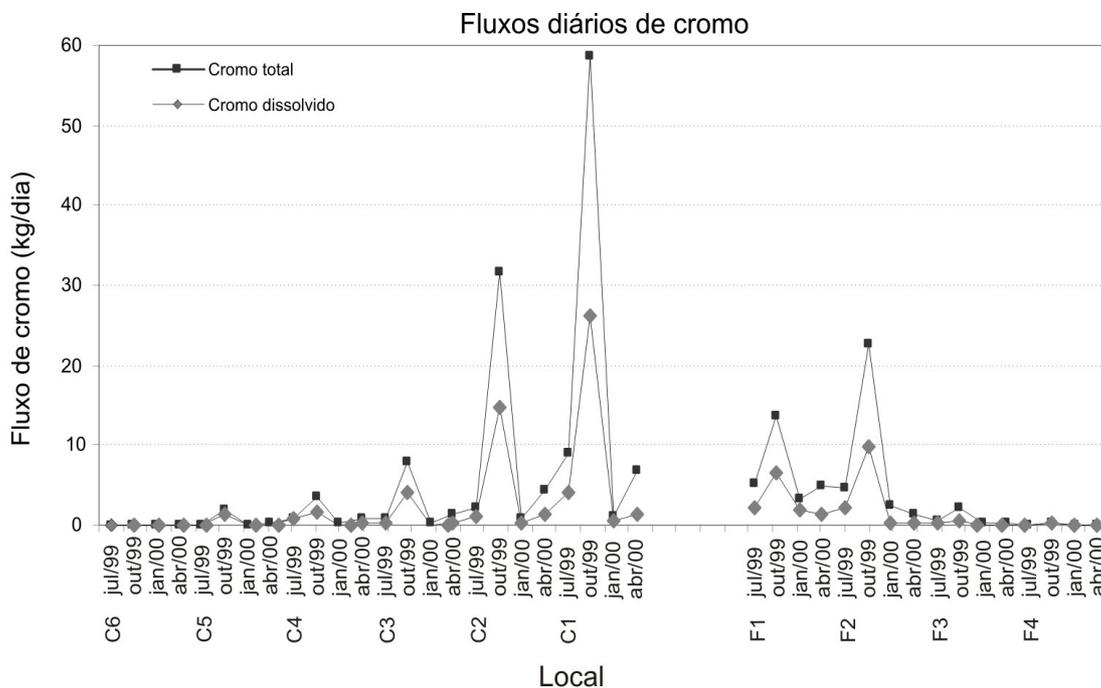


Figura 3. Fluxos diários de cromo total e dissolvido (kg/dia) na bacia hidrográfica dos rios Cadeia e Feitoria (RS), no período de Julho/1999 a Abril/2000.

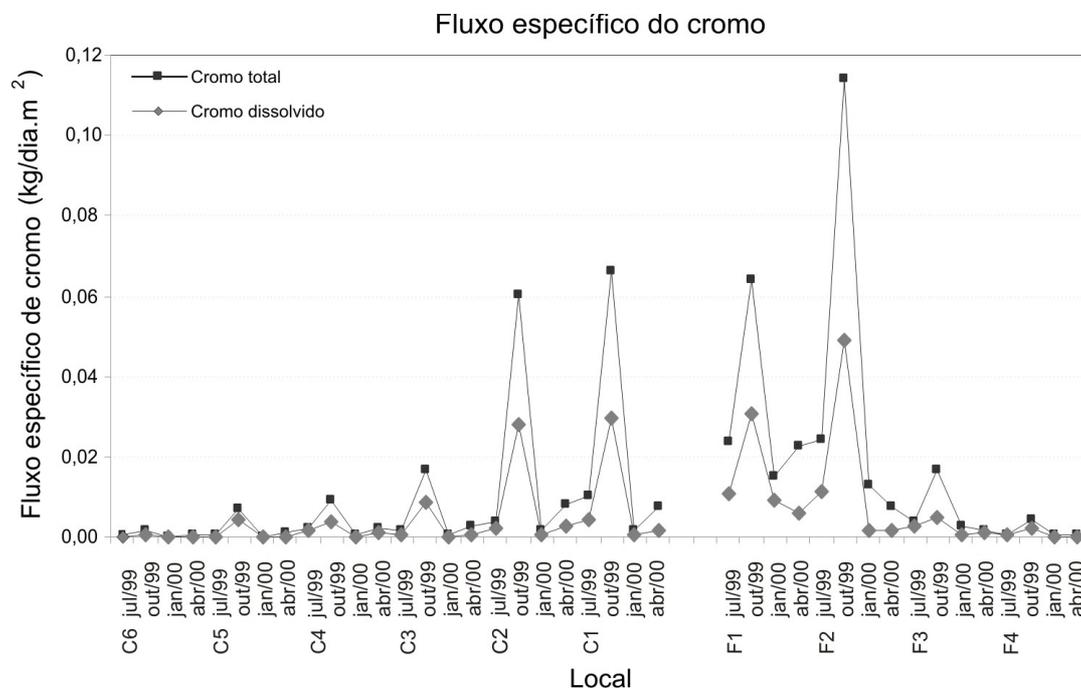


Figura 4. Fluxos diários específicos de cromo total e dissolvido (kg/dia.km²) na bacia hidrográfica dos rios Cadeia e Feitoria (RS), no período de Julho/1999 a Abril/2000.

Ainda que o rio Feitoria tenha, em geral, apresentado um progressivo aumento dos fluxos específicos de Cr_T e Cr_D no sentido de montante para jusante, ressaltou-se o comportamento diferenciado do ponto F1 (mais próximo à foz), em Outubro/1999. A redução no fluxo específico de Cr_T e Cr_D , em comparação ao ponto F2, pode tanto ter expressado um refreamento do rio Feitoria devido à entrada de suas águas em um rio de maior porte, como é o caso do Cadeia, quanto ter indicado uma maior contribuição de fontes difusas no local de maior concentração de curtumes (F2), possivelmente devido ao arraste de solos e ressuspensão de sedimentos contaminados com cromo.

Na etapa seguinte do processo, que avaliou a contribuição de atividades antrópicas para o incremento das cargas de Cr_T e Cr_D transportadas ao longo dos rios Cadeia e Feitoria, testou-se inicialmente o emprego do ferro e do

alumínio como possíveis indicadores da assinatura geoquímica de fontes naturais nos segmentos fluviais considerados. A figura 5 apresenta os resultados da aplicação da técnica de regressão linear, empregada para testar o grau de correlação entre a concentração dos dois elementos, que são comumente associados às fontes naturais difusas que ocorrem na bacia hidrográfica sob estudo. A obtenção de coeficientes de regressão linear próximos de 1, tanto para a forma total quanto dissolvida dos dois metais, sugeriu uma origem comum (provavelmente rochas basálticas e solos derivados) e habilitou os dois elementos ao uso como traçadores da contribuição natural da área física. No presente estudo, optou-se pelo uso do ferro como traçador natural, por ser um constituinte bastante característico das rochas e solos locais e por estar ampla e homogênea disseminado na região estudada (Hatje *et al.*, 1998).

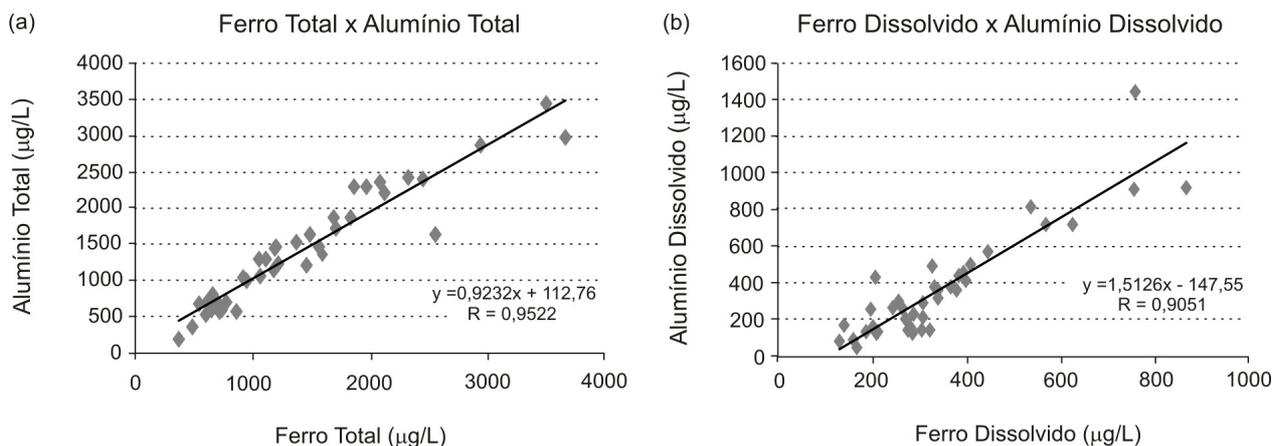


Figura 5. Correlação entre os teores totais (a) e dissolvidos (b) de alumínio e ferro com emprego da técnica de regressão linear.

A tabela 3 apresenta o resultado da aplicação do modelo numérico, com as estimativas obtidas para os incrementos no fluxo de Cr_T e Cr_D , segregando suas componentes natural e antrópica em cada segmento fluvial. Os incrementos positivos em geral obtidos no trecho final do rio Cadeia (segmento C1-C2) sugeriram uma

exportação regular de cromo para o rio Caí, tanto na forma total quanto dissolvida, ao longo do período avaliado. As estimativas indicaram que quase toda a carga de cromo exportada para o rio principal é constituída pela fração antrópica, ou seja, 92% para Cr_T e 93% para Cr_D .

Tabela 3. Incrementos no fluxo de cromo total (Cr_T) e dissolvido (Cr_D), com segregação de suas componentes natural e antrópica.

SEGMENTO	jul/99		out/99		jan/00		abr/00	
	Cr_T	Cr_D	Cr_T	Cr_D	Cr_T	Cr_D	Cr_T	Cr_D
	kg/dia							
C5 - C6	0,07	0,06	1,91	1,23	0,06	0,01	0,26	0,03
Componente Natural	0	0	0	0	0	0	0	0
Componente Antrópica	0,07	0,06	1,91	1,23	0,06	0,01	0,26	0,03
C4 - C5	0,85	0,68	1,65	0,29	0,15	0,03	0,55	0,33
Componente Natural	0	0	0	0	0	0	0	0
Componente Antrópica	0,85	0,68	1,65	0,29	0,15	0,03	0,55	0,33
C3 - C4	-0,15	-0,41	4,10	2,49	0,04	0,05	0,54	-0,20
Componente Natural	0	0	0	0	0	0	0	0
Componente Antrópica	-0,15	-0,41	4,10	2,49	0,04	0,05	0,54	-0,20
C2 - C3	1,30	0,84	23,9	10,7	0,65	0,07	2,97	1,14
Componente Natural	0	0	0	0	0	0	0	0
Componente Antrópica	1,30	0,84	23,9	10,7	0,65	0,07	2,97	1,14
C1 - C2	6,87	2,79	26,9	11,6	0,33	0,44	2,42	-0,02
Componente Natural	0	0	0	0	0	0	0	0
Componente Antrópica	6,87	2,79	26,9	11,6	0,33	0,44	2,42	-0,02
F3 - F4	0,48	0,37	2,00	0,51	0,32	0,04	0,18	0,12
Componente Natural	0	0	0	0	0	0	0	0
Componente Antrópica	0,48	0,37	2,00	0,51	0,32	0,04	0,18	0,12
F2 - F3	4,24	1,83	20,3	9,10	2,25	0,28	1,26	0,24
Componente Natural	0	0	0	0	0	0	0	0
Componente Antrópica	4,24	1,83	20,3	9,10	2,25	0,28	1,26	0,24
F1 - F2	0,355	0,046	-8,86	-3,13	0,67	1,67	3,31	0,87
Componente Natural	0	0	0	0	0	0	0	0
Componente Antrópica	0,355	0,046	-8,86	-3,13	0,67	1,67	3,31	0,87

Da mesma forma, verificou-se a predominância de condições exportadoras de Cr_T e Cr_D do rio Feitoria para o rio Cadeia (segmento F1-F2) em Julho/1999, Janeiro/2000 e Abril/2000. Constituiu exceção o mês de Outubro/1999, onde a obtenção de um incremento negativo indicou importante incorporação de cromo ao estoque sedimentar no trecho final do rio Feitoria, provavelmente devido a efeitos de represamento de suas águas. De acordo com a metodologia aplicada, a totalidade do material acumulado no segmento F1-F2 em Outubro/1999 seria originária da atividade humana. Em Janeiro/2000 e Abril/2000, a parcela antrópica do cromo exportado para o rio Cadeia representaria 91% da forma total e 98% da forma dissolvida. No mês de Julho/1999, a aplicação do modelo proposto mostrou resultados inesperados, por identificar toda carga exportada de cromo como de origem natural, em um segmento reconhecidamente impactado pela atividade de curtumes.

No rio Feitoria, observou-se que a fração antrópica de Cr_T e Cr_D foi mais relevante nos trechos F2-F3 e F1-F2 (nessa ordem), os quais estão sob influência do lançamento de despejos

industriais e urbanos das cidades de Ivoti e Lindolfo Collor, respectivamente. O maior incremento positivo ocorreu no segmento F2-F3, indicando a expressiva contribuição de seis curtumes que se concentram nesta região. No rio Cadeia, verificou-se um maior incremento na fração antrópica de Cr_T e Cr_D nos trechos C2-C3, refletindo a contribuição de atividades de curtimento localizadas em São José do Hortêncio, e C1-C2, que avalia a influência do recebimento das águas do rio Feitoria. Quanto ao aspecto sazonal, os maiores incrementos de Cr_T e Cr_D ocorreram no mês de Outubro/1999 (cheia) e os menores, em geral, no mês de Janeiro/2000 (seca), tanto no rio Feitoria quanto no rio Cadeia. Os resultados confirmaram o cromo como uma variável relevante para caracterizar a contribuição dos curtumes instalados na bacia dos rios Cadeia e Feitoria, observando-se uma expressiva exportação do metal para o rio Caí.

O cálculo dos quocientes de risco referentes à parcela de origem antrópica no teor de cromo total (QR_T) e dissolvido (QR_D) nas águas dos rios Cadeia e Feitoria está detalhado na tabela 4. Todos os locais avaliados apresentaram valores de quociente de risco inferiores à

unidade, o que indicou uma potencial ausência de efeitos prejudiciais à saúde humana em decorrência da exposição ao cromo, mesmo considerando um cenário crítico de ingestão de água.

Na tabela 5, que apresenta os valores médios de QR_T e QR_D em cada local de coleta, é possível visualizar um aumento gradativo do risco toxicológico associado ao teor de cromo antrópico nas águas (total e dissolvido), no sentido das nascentes para a foz do rio Cadeia. Neste curso d'água, destacaram-se os pontos C2, sob influência de atividades de curtumes desenvolvidas em São José do Hortêncio, e C1, que recebe todas as contribuições de montante, incluindo as águas contaminadas do rio Feitoria. Já no rio Feitoria, destacaram-se os valores de QR_T e de QR_D nos pontos F2 (Ivoti) e F1 (Lindolfo Collor), evidenciando o aumento da contaminação por cromo que decorre da concentração de

curtumes em seu trecho inferior.

A tabela 6 apresenta a média dos quocientes de risco obtidos em todos os locais de coleta em uma determinada data. Para o rio Cadeia, verificou-se uma reduzida variabilidade nos valores de QR_T e QR_D ao longo do ano avaliado, com valores bastante próximos de zero. No rio Feitoria, o mês de Janeiro/2000 mostrou valores de QR_T e QR_D mais elevados, provavelmente devido à baixa disponibilidade hídrica, que pode favorecer um aumento da concentração de cromo antrópico na água destinada para consumo. Nesse mesmo rio, ainda se observou uma elevação do QR_T no mês de Outubro/1999, possivelmente devido a contribuições difusas, que podem adquirir importância em períodos de maior vazão, devido ao arraste de solos e remobilização de sedimentos contaminados.

Tabela 4. Resultado da aplicação da metodologia de análise do potencial risco toxicológico não carcinogênico à saúde humana por ingestão de água, apresentando as concentrações medidas de cromo total (Cr_T) e dissolvido (Cr_D), os valores estimados para a componente antrópica (comp antr) na concentração de cromo total (Cr_T) e dissolvido (Cr_D), as correspondentes doses de exposição por ingestão de água contaminada e os quocientes de risco para cromo na forma total (QR_T) e dissolvida (QR_D).

LOCAL	DATA	Cr_T µg/L	Cr_D µg/L	Comp antr Cr_T µg/L	Comp antr Cr_D µg/L	Dose Cr_T antr mg/kg dia	Dose Cr_D antr mg/kg dia	QR_T	QR_D
C6	jul/99	0,57	0,24	0	0	0	0	0	0
	out/99	0,35	0,1	0	0	0	0	0	0
	jan/00	0,31	0,22	0	0	0	0	0	0
	abr/00	0,26	0,10	0	0	0	0	0	0
C5	jul/99	0,52	0,38	0,48	0,06	1,36E-05	1,82E-06	0	0
	out/99	1,45	0,91	0,87	0,50	2,49E-05	1,42E-05	0,01	0
	jan/00	1,20	0,21	0	0	0	0	0	0
	abr/00	0,75	0,10	0,26	0	7,53E-06	0	0	0
C4	jul/99	3,46	2,73	3,32	2,46	9,49E-05	7,02E-05	0,03	0,02
	out/99	1,80	0,76	0,68	0,43	1,95E-05	1,24E-05	0,01	0
	jan/00	2,81	0,49	2,81	0,33	8,03E-05	9,38E-06	0,03	0
	abr/00	1,51	0,67	1,33	0,55	3,80E-05	1,57E-05	0,01	0,01
C3	jul/99	2,54	1,08	2,29	1,08	6,53E-05	3,10E-05	0,02	0,01
	out/99	3,32	1,73	2,62	1,25	7,49E-05	3,56E-05	0,02	0,01
	jan/00	2,87	1,01	2,87	1,01	8,20E-05	2,89E-05	0,03	0,01
	abr/00	2,16	0,27	1,92	0,27	5,49E-05	7,77E-06	0,02	0
C2	jul/99	5,99	3,37	5,93	3,30	1,69E-04	9,43E-05	0,06	0,03
	out/99	12,10	5,63	11,50	5,63	3,28E-04	1,61E-04	0,11	0,05
	jan/00	9,16	1,62	8,61	1,62	2,46E-04	4,63E-05	0,08	0,02
	abr/00	6,10	1,85	6,04	1,85	1,73E-04	5,29E-05	0,06	0,02
C1	jul/99	15,43	6,84	14,97	6,50	4,28E-04	1,86E-04	0,14	0,06
	out/99	14,00	6,29	11,34	5,35	3,24E-04	1,53E-04	0,11	0,05
	jan/00	6,37	3,14	6,37	2,95	1,82E-04	8,43E-05	0,06	0,03
	abr/00	8,21	1,57	7,39	1,57	2,11E-04	4,49E-05	0,07	0,01
F1	jul/99	29,37	13,05	0	0	0	0	0	0
	out/99	16,80	8,10	16,80	8,10	4,80E-04	2,31E-04	0,16	0,08
	jan/00	43,70	26,90	37,15	26,6	1,06E-03	7,61E-04	0,35	0,25
	abr/00	19,60	5,01	19,01	4,86	5,43E-04	1,39E-04	0,18	0,05
F2	jul/99	29,57	13,83	28,39	13,7	8,11E-04	3,91E-04	0,27	0,13
	out/99	29,90	12,90	28,41	12,0	8,12E-04	3,43E-04	0,27	0,11
	jan/00	37,60	4,76	37,60	4,76	1,07E-03	1,36E-04	0,36	0,05
	abr/00	6,61	1,59	5,75	1,59	1,64E-04	4,54E-05	0,05	0,02
F3	jul/99	4,74	3,62	3,65	2,93	1,04E-04	8,38E-05	0,03	0,03
	out/99	4,42	1,26	1,86	0,82	5,30E-05	2,34E-05	0,02	0,01
	jan/00	7,17	0,97	4,37	0,47	1,25E-04	1,33E-05	0,04	0
	abr/00	1,54	0,79	0,49	0,67	1,41E-05	1,91E-05	0	0,01
F4	jul/99	0,72	0,49	0	0	0	0	0	0
	out/99	1,07	0,51	0	0	0	0	0	0
	jan/00	0,81	0,41	0	0	0	0	0	0
	abr/00	0,68	0,10	0	0	0	0	0	0

Tabela 5. Variação espacial média dos quocientes de risco para cromo na forma total (QR_T) e dissolvida (QR_D), na bacia hidrográfica dos rios Cadeia e Feitoria.

MÉDIA	RIO CADEIA						RIO FEITORIA			
	C6	C5	C4	C3	C2	C1	F1	F2	F3	F4
QR _T	0	0	0,02	0,02	0,08	0,10	0,17	0,24	0,02	0
QR _D	0	0	0,01	0,01	0,03	0,04	0,09	0,08	0,01	0

Tabela 6. Variação sazonal média dos quocientes de risco para cromo na forma total (QR_T) e dissolvida (QR_D) na bacia hidrográfica dos rios Cadeia e Feitoria.

DATA	RIO CADEIA		RIO FEITORIA	
	QR _T	QR _D	QR _T	QR _D
jul/99	0,04	0,02	0,08	0,04
out/99	0,04	0,02	0,11	0,05
jan/00	0,03	0,01	0,19	0,08
abr/00	0,03	0,01	0,06	0,02

A comparação dos valores percentuais de QR_D em relação a QR_T indicou que o risco associado à fração dissolvida pode representar entre a metade e um terço do risco associado ao teor total de cromo antrópico nas águas, tanto no rio Cadeia, que apresentou uma melhor qualidade ambiental, quanto no rio Feitoria, que demonstrou estar sob um maior impacto, resultante da atividade de curtumes.

4. Conclusões

A análise da concentração de cromo nas águas demonstrou um maior comprometimento ambiental do trecho inferior do rio Feitoria (onde se concentram atividades de curtumes), durante o período de baixa vazão. Mesmo revelando um expressivo desvio dos níveis basais, representados pelos teores de cromo nos pontos de referência, até os valores mais elevados obtidos no presente estudo obedeceram ao padrão de qualidade estabelecido pela legislação vigente para águas de classe 2.

Por outro lado, o emprego de uma abordagem dinâmica possibilitou a visão do conjunto de dados sob uma nova perspectiva. Além de identificar o maior comprometimento ambiental do trecho inferior do rio Feitoria, o método também revelou a importância do transporte de cargas antrópicas de cromo total (Cr_T) e dissolvido (Cr_D), que ocorre na bacia durante o período de maior disponibilidade hídrica. Os resultados confirmaram a relevância dessas

variáveis para caracterizar a influência dos curtumes sobre a qualidade do ambiente fluvial avaliado, além de terem ressaltado condições regulares de exportação do metal para cursos d'água adjacentes.

No que se refere ao rastreamento do risco de danos crônicos não carcinogênicos à saúde humana por ingestão de água, em cenário hipotético de alta exposição ao cromo de origem antrópica (consumo de água bruta e conversão de todo o cromo à forma hexavalente, mais tóxica), os resultados indicaram uma potencial ausência de efeitos adversos à saúde humana, pois todos os quocientes de risco obtidos foram inferiores ao limite tolerável (QR<1). Mesmo assim, o método demonstrou sensibilidade para detectar períodos e segmentos fluviais mais suscetíveis à exposição humana ao cromo. Os incrementos no fluxo de cromo de origem antrópica e os correspondentes incrementos de risco toxicológico por ingestão de água contaminada foram nitidamente mais elevados na área de concentração de atividades de curtumes (Ivoti e Lindolfo Collor, nessa ordem), caracterizando a contaminação decorrente dessa atividade industrial. O risco associado à fração dissolvida, que teoricamente apresenta uma maior biodisponibilidade potencial, constituiu entre a metade e um terço do risco associado ao teor total do cromo de origem antrópica, tanto no rio Cadeia, que demonstrou uma melhor qualidade, quanto no rio Feitoria, cujo trecho inferior está mais propenso à degradação ambiental. O período de maior risco correspondeu a Janeiro/2000, em condições de menor vazão, que indicaram as contribuições pontuais dos curtumes, seguido por Outubro/1999, em condições de maior disponibilidade hídrica, que possivelmente revelaram contribuições difusas, por arraste de solos e remobilização de sedimentos contaminados com cromo.

Agradecimentos - Ao CNPq pela concessão de bolsa de iniciação científica a Débora Karine Koller.

Referências

- ABNT. Associação Brasileira de Normas Técnicas. 1987. *Preservação e técnicas de amostragem de efluentes líquidos e corpos receptores*. Rio de Janeiro, ABNT, 22p. (Procedimento NBR9898).
- APHA. American Public Health Association. 1995. *Standard methods for the examination of water and wastewater*. 19.ed., Washington DC, APHA, 993p.
- BARTLETT, R. J. & JAMES, B. R. 1979. Behavior of chromium in soils: III. Oxidation. *Journal of Environmental Quality*, 8: 31-35.
- BIDONE, E.D.; CASTILHOS, Z.C. & GUERRA, T. 2000. Integração dos estudos através de uma abordagem (socio)econômico-ambiental. In: da Universidade, UFRGS (Ed.). *Carvão e meio ambiente*. Porto Alegre, p.271-439.
- BIDONE, E.D.; LAYBAUER, L. & MADDOCK, J.L. 2001. Environmental risk increase due to heavy metal contamination caused by a copper mining activity in Southern Brazil. In: ACADEMIA BRASILEIRA DE CIÊNCIAS, 2, 2001. Anais da Academia Brasileira de Ciências, Rio de Janeiro, v. 73, p. 277-286.
- CETESB. Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental. 1977. *Guia técnico de coleta de amostras de água*. São Paulo, CETESB, 257p.
- CONAMA. Conselho Nacional do Meio Ambiente. 2005. *Diário Oficial da União, Resolução nº 357 de 17 de março de 2005*. Brasília, CONAMA, p.59-60.
- CONAMA. Conselho Nacional do Meio Ambiente. 1986. *Diário Oficial da União, Resolução nº 20 de 18 junho de 1986*. Brasília, CONAMA, p. 78-95.
- CPRM/PRÓ-GUAÍBA/FEPAM. Companhia de Pesquisas e Recursos Minerais/Projeto Pró-Guaíba/Fundação Estadual de Proteção Ambiental. 1998. *Mapeamento geológico integrado da bacia hidrográfica do Guaíba*. Porto Alegre, Secretaria da Coordenação e Planejamento Pró-Guaíba, escala 1: 250.000.
- FEPAM/FINEP. Fundação Estadual de Proteção Ambiental/Financiadora de Estudos e Projetos. 2003. *Estratégias ecotoxicológicas de avaliação de risco*. Porto Alegre, FEPAM, 164p. (Relatório de Projeto PADCT/CIAMB).
- GUERRA, T. 2000. *Estudo da contaminação hidrogeoquímica fluvial e sua inserção na avaliação econômico-ambiental da mineração de carvão na região do Baixo Jacuí, Rio Grande do Sul, Brasil*. Niterói, 270 p. Tese de Doutorado, Programa de Pós-graduação em Geociências, Pós-Graduação em Geociências, Instituto de Geociências, Universidade Federal Fluminense.
- HART, B.T. & HINES, T. 1995. Trace elements in rivers. In: Salbu, B.; Steinnes, E (Eds). *Trace elements in natural waters*. Boca Raton, CRC Press, p. 203-221.
- HATJE, V. 1996. *Caracterização por metais pesados no rio dos Sinos - RS: uma abordagem dinâmica a partir de balanços de massa*. Niterói, 101p. Dissertação de Mestrado, Programa de Pós-Graduação em Geociências, Instituto de Geociências, Universidade Federal Fluminense.
- HATJE, V.; BIDONE, E.D. & MADDOCK, J.L. 1998. Estimation of the natural and anthropogenic components of heavy metal fluxes in fresh water Sinos River, Rio Grande do Sul State, South Brazil. *Environmental Technology*, 19: 483-487.
- KRIEGER, E.I.F. 2000. *Avaliação da contaminação das águas subterrâneas na área de influência da Usina de Tratamento de Resíduos S/A - UTRESA, em Estância Velha (RS)*. Porto Alegre, 142p. Dissertação de Mestrado, Programa de Pós-graduação em Ecologia, Instituto de Biociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul.
- LAYBAUER, L. 1995. *Análise das transferências de metais pesados em águas e sedimentos fluviais na região das minas do Camaquã, RS*. Porto Alegre, 164p. Dissertação de Mestrado, Programa de Pós-graduação em Geociências, Instituto de Geociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul.
- LAYBAUER, L. & BIDONE, E.D. 1998. Mass balance estimation of natural and anthropogenic heavy metal fluxes in streams near the Camaquã copper mines, Rio Grande do Sul, Brazil. In: Wasserman, J.C. et al. (Eds.). *Environmental geochemistry in the tropic*. Berlin, Springer-Verlag, p. 127-137.
- LEE, G. F. & JONES-LEE, A. 1997. *Chromium speciation: key to reliable control of chromium toxicity to aquatic toxic life*. Disponível em: <www.gfredlee.com/chromium.html>. Acesso em: 19 set. 2001.
- LOPES, N. & FRANCO, C.M. 2008. Caracterização sócio-econômica da bacia dos rios Cadeia e Feitoria. In: FEPAM (Ed.). *Estratégias ecotoxicológicas para avaliação de risco aplicadas à Bacia Hidrográfica do Rio Caí: atlas ambiental*. Porto Alegre, FEPAM, p.46-50.
- MK QUÍMICA DO BRASIL. 2002. Presença de cromo hexavalente em couros. *MK News*, 21: 7.
- ORTIZ, L.S. 2000. *Avaliação do incremento potencial de risco toxicológico associado às concentrações de metais pesados de origem antrópica nas águas do Rio Caí, RS, Brasil*. Porto Alegre, 111p. Dissertação de Mestrado, Programa de Pós-graduação em Geociências, Instituto de Geociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul.
- RODRIGUES, M.L.K. & FORMOSO, M.L.L. 2005. Exposure to selected heavy metals through water ingestion in an area under the influence of tanneries. *Environmental Geochemistry and Health*, 27(5/6): 397-408.
- RODRIGUES, M.L.K. & FORMOSO, M.L.L. 2006. Metal contamination of stream waters under the impact of tanneries. *Pesquisas em Geociências*, 33(2): 55-70.
- RODRIGUES, M. L. K. 2007. *Origem, distribuição e mobilidade potencial de metais pesados em ambiente fluvial impactado por curtumes*. Porto Alegre, 255p. Tese de Doutorado, programa de Pós-graduação em Geociências, Instituto de Geociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

- SPANEMBERG, G.S. 1999. *Estimativa das concentrações e fluxos de metais pesados de origem antrópica no Rio dos Sinos, RS, como suporte à avaliação de risco toxicológico potencial à saúde humana*. Porto Alegre, 131p. Dissertação de Mestrado, Programa de Pós-graduação em Ecologia, Instituto de Biociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul.
- SSMA. Secretaria da Saúde e do Meio Ambiente. 2005. Diário Oficial do Estado, Norma técnica nº 01/89 de 16 de março de 1989. Porto Alegre, SSMA, 6p.
- TRAVASSOS, M.P. 1994. *Gestão em poluição ambiental: caso da poluição por metais pesados no Rio Caí - RS*. Niterói, 207p. Dissertação de Mestrado, Programa de Pós-Graduação em Geociências, Instituto de Geociências, Universidade Federal Fluminense.
- USEPA. U.S. Environmental Protection Agency. 1989. *Risk assessment guidance for Superfund: Vol. I - Human Health evaluation manual (part A)*, EPA/540/1-89/002. Washington D.C., USEPA, 289p.
- USEPA. U.S. Environmental Protection Agency. 2001. *A framework for cumulative risk assessment. Review draft, NCEA-F-1098*. Washington D.C., USEPA, 129p.
- USEPA. U. S. Environmental Protection Agency. 2004. *IRIS database for risk assessment*. Disponível em: <<http://www.epa.gov/IRIS/subst/0144.htm> > Acesso em: 05 ago. 2004.