

Estudo do coeficiente de distribuição do Cr em águas naturais

Distribution coefficient study of Cr in natural waters

Catarinie Diniz Pereira¹

Sueli Pércio Quináia²

Resumo

A distribuição de um metal pesado entre a fase dissolvida e o material particulado em suspensão (MPS) é um dos mais importantes mecanismos no controle do transporte desse poluente em ambientes aquáticos. Quanto maior o valor de K_d (coeficiente de distribuição) maior a tendência do metal estar complexado ao material particulado. O objetivo deste trabalho foi realizar um estudo do mecanismo de distribuição de Cr nas formas dissolvidas (D) e no material particulado em suspensão (MPS) em águas naturais. As amostras de águas naturais foram coletadas em diferentes pontos ao longo de um córrego pertencente à região de Guarapuava-PR. O procedimento analítico utilizado para a determinação do Cr no MPS foi realizado através da filtração das amostras em membrana 0,45 μ m, digestão da membrana contendo o MPS seguido de mineralização ácida. Para a determinação do Cr na forma dissolvida utilizou-se a água obtida através da filtração, seguida de acidificação e redução do volume por evaporação. Todas as medidas foram realizadas em um espectrômetro de absorção atômica em chama. O altos valores de K_d obtidos comprovaram uma maior afinidade do Cr pelo MPS devido a provável formação de complexos estáveis entre o Cr e ligantes naturais.

Palavras-chave: Crômio; material particulado; fase dissolvida; águas naturais.

¹ Mestranda do Departamento de Química; UNICENTRO; 85040-060; Guarapuava/PR; E-mail c_a_t_22@hotmail.com

² Professora do Departamento de Química; UNICENTRO; 85040-060; Guarapuava/PR; E-mail spquinaia@unicentro.br

Recebido para publicação em 05/06/2006 e aceito em 22/01/2007

Abstract

Heavy metal distribution between the dissolved phase and suspended particulate matter (SPM) is one of the most important mechanisms for the pollutant transport control in aquatic environments. How much bigger the K_d value, the bigger is the metal trend to be complexed to the particulate material. The objective of this work was to carry through a study of Cr distribution mechanism in the dissolved forms (D) and the suspended particulate matter (SPM) in natural waters. The natural water samples had been collected in different points throughout of a stream pertaining to the Guarapuava-PR region. The used analytical procedure for the Cr determination in the SPM was carried through the samples filtration in 0,45 μ m membrane, digestion of the membrane containing the SPM, followed of acid mineralization. For the Cr determination in dissolved form it was used water gotten through the filtration, followed of acidification and volume reduction by evaporation. All the measures had been carried through in one atomic absorption spectrophotometer by flame. The high gotten values of K_d had proven a bigger Cr affinity for the MPS due to the probable formation of steady complexes between the Cr and natural ligands.

Key words: Chromium; particulate material; dissolved phase; natural waters.

Introdução

Atualmente, o setor industrial constitui-se numa das principais fontes de poluição do meio ambiente. Essa poluição se dá, muitas vezes, por acidentes, por descuidos ou pela negligência no tratamento de efluentes antes de serem despejados na natureza.

Os rejeitos sem tratamento possuem grande quantidade de espécies não biodegradáveis, dentre elas estão “os metais pesados” como o Pb, Cd, Hg e Cr. São denominados assim por profissionais da área de ambiental, pelo fato de não serem degradáveis e apresentarem uma grande toxicidade para organismos vivos no meio ambiente, mesmo em pequenas quantidades (BAIRD, 2002).

A poluição e conseqüente contaminação por metais pesados em ecossistemas aquáticos ou terrestres podem ocorrer de maneira lenta e, por este motivo, é erroneamente considerado que não traz graves efeitos. Porém, os metais pesados se acumulam nos organismos e seus efeitos serão sentidos quando toda a cadeia alimentar estiver com níveis acima dos suportáveis. O amplo uso de crômio e de seus compostos por indústrias tem resultado em uma quantidade crescente desse elemento descartado no ambiente. Os principais usos industriais do crômio estão relacionados com a resistência à corrosão, sendo empregado em ligas metálicas, tintas anticorrosivas, nas

operações de cromagem e na impregnação de madeiras. A determinação do crômio é importante devido à toxicidade do Cr^{6+} e a suposta essencialidade biológica do Cr^{3+} (LARINI, 1993).

Em ambientes de água doce que recebem efluentes sem tratamento, o crômio pode ser encontrado nas formas dissolvidas e/ou particulada (GODOY, 2004). Por isso, é de grande importância determinar a distribuição do crômio nessas formas.

A distribuição de um metal pesado entre a fase dissolvida e a particulada é um dos mais importantes mecanismos no controle do transporte desse poluente em ambientes aquáticos (FERNANDES, 2005). Por meio da determinação da concentração do metal na água e no material particulado tem-se o coeficiente de distribuição. O coeficiente de distribuição K_d é uma expressão matemática que permite que um estudo mais aprofundado seja realizado sobre o transporte e partição do metal entre a água e os sólidos em suspensão. Os cálculos são realizados pela relação (NGUYEN, 2005):

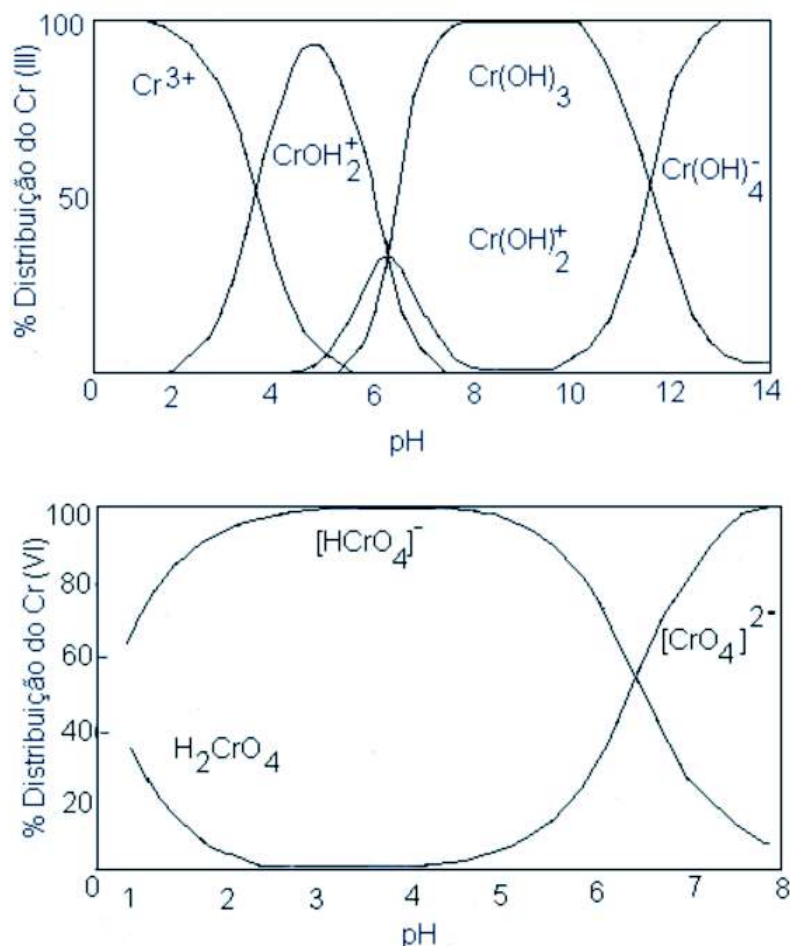
A forma particulada refere-se à distribuição do crômio (Cr^{3+}) no material particulado em suspensão, ligado através de processos como a adsorção e a complexação, que ocorrem na superfície das partículas sólidas ou na interface destas com a água. O material particulado presente na água pode ser de natureza mista (matéria orgânica e inorgânica de alta massa molar) ou coloidal. A matéria orgânica pode exercer grande influência sobre a disponibilidade dos metais no ambiente aquático, pois fornece grupos

ligantes para a complexação desses metais no ambiente (MOZETO, 2002). A forma dissolvida refere-se ao crômio (Cr^{6+}) na forma de íons livres e solúveis (PEREIRA, 1999). Portanto, essa distribuição é afetada diretamente pelas condições do meio como pH, quantidade de matéria orgânica e/ou inorgânica em suspensão e condições redox.

O pH afeta a distribuição do crômio nas frações dissolvida e particulada como mostra a figura 1. A concentração de Cr^{3+} e Cr^{6+} é regulada pelas reações de oxidação-redução, quando há presença de um par redox o qual aceita ou doa os três elétrons necessários para transformar o Cr^{3+} em Cr^{6+} ou vice-versa. Em ambientes aquáticos naturais, os principais pares são: $\text{H}_2\text{O}/\text{O}_{2(\text{aq})}$, $\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}^{4+}$, NO_2/NO_3 , $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$, $\text{S}^{2-}/\text{SO}_4^{2-}$ e CH_4/CO_2 (BARRÓS, 2001).

Na oxidação do crômio, o oxigênio dissolvido oxida o Cr^{3+} em Cr^{6+} . Porém, como a taxa de oxidação à temperatura ambiente é muito baixa, o crômio trivalente pode participar de outros processos como a precipitação. A redução do crômio pode ocorrer por meio da decomposição da matéria orgânica e redução de sulfatos dissolvidos presentes no meio aquático, sendo o par $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ geralmente o maior responsável por esta redução. Em rios poluídos a concentração de oxigênio é baixa e a redução de Cr^{6+} para Cr^{3+} é favorecida (BARROS, 2001). O objetivo deste trabalho foi estudar a partição do crômio, através do coeficiente de distribuição, no material particulado em suspensão e na coluna d'água, avaliar a biodisponibilidade e a toxicidade do Cr em um córrego pertencente à região de Guarapuava-PR.

Figura 1. Distribuição do crômio nas frações dissolvida e particulada em águas naturais em função do pH. (SPERLING, 2004)



Material e Métodos

Coleta e preparação das amostras

As amostras de águas foram coletadas em frascos de 1 L em um córrego na cidade de Guarapuava-PR próximo a um curtume por um período de três meses. Os sítios de amostragem compreenderam coletas a montante e a jusante da saída do descarte do efluente do curtume. A figura 2 apresenta a área de estudo localizada no mapa da Cidade

de Guarapuava,PR. Os pontos de coletas foram demarcados conforme indica a figura 3. O ponto 1, refere-se a um córrego que passa ao lado do curtume, o ponto 2 situa-se cerca de 10 m do curtume, o ponto 3 refere-se à confluência entre o efluente e o córrego, o ponto 4 está a 20 m (jusante) do curtume, o ponto 5 está a 80 m (jusante), o ponto 6 é um tanque de criação de peixes (110 m do curtume) e o ponto 7 está a 150 m do descarte. A escolha dos sítios de amostragem foi definida em função das características do

meio como topografia da região, curso d' água, acesso ao local e descarte de efluentes do curtume contendo crômio.

Todos os procedimentos envolvidos durante as etapas de amostragem e

preparação de amostras seguiram os protocolos de técnicas limpas validados internacionalmente (U.S. EPA, 1994). As amostras coletadas foram acondicionadas em frascos apropriados confeccionados

Figura 2. Mapa da cidade de Guarapuava, PR, com a ampliação do ponto de coleta

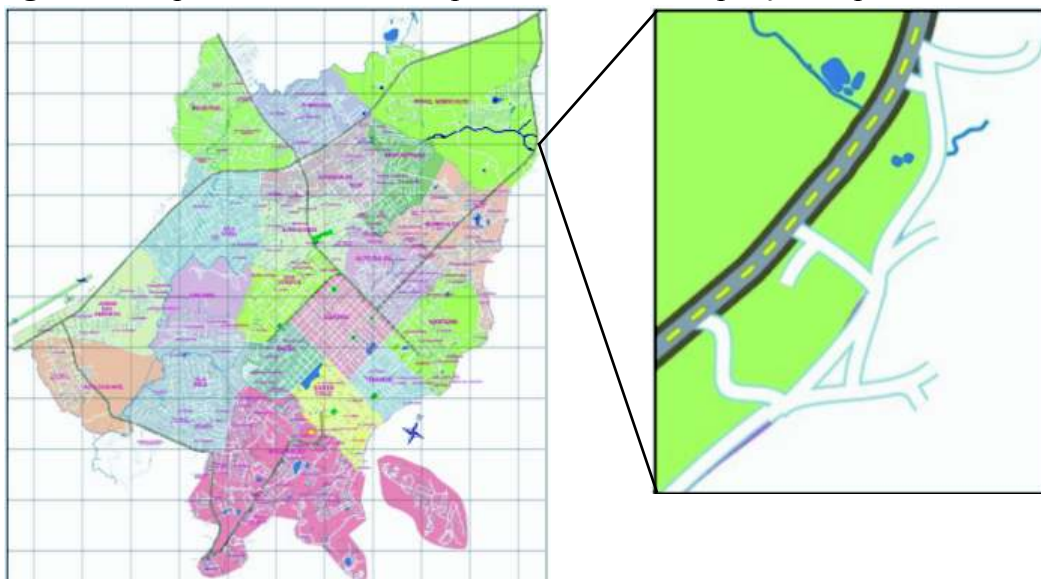
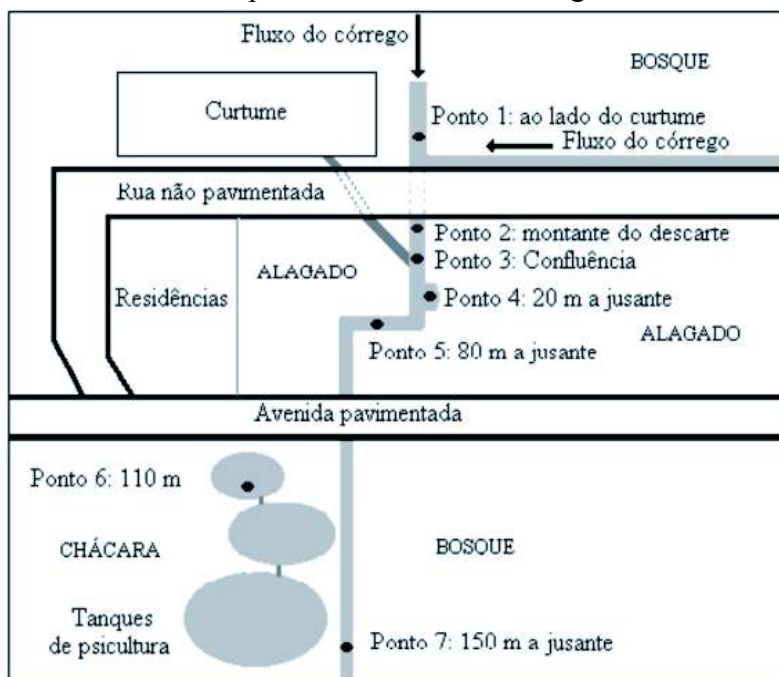


Figura 3. Detalhamento dos pontos de coleta no córrego



a partir de materiais inertes, tais como polietileno, poliéster, etc, previamente descontaminados em banho de ácido nítrico 10% (HNO_3) por 24 horas. Após a amostragem, todos os frascos foram acondicionados em sacos plásticos individuais e armazenados em caixas de isopor preenchidas com gelo. Estes foram transportados até o laboratório e conservados a 4° C até o momento da realização das análises. O manuseio dos frascos e coletas das amostras foram realizadas com a utilização de luvas para evitar possíveis contaminações. As amostras foram coletadas diretamente contra o fluxo de água do córrego a uma profundidade de 10 cm da superfície. O pH das águas foi medido sempre no momento das coletas com um pHmetro de campo.

Análise química

Todas as amostras foram filtradas com auxílio de uma bomba de vácuo em membrana de acetato de celulose com porosidade de 0,45 μm , previamente pesadas e secas a 60° C em estufa por aproximadamente 1 hora. Durante a filtração, foram descartados os primeiros 50 mL de cada amostra para retirar possíveis contaminantes presentes na placa de porcelana. Depois, foram filtrados 200 mL de cada amostra e armazenadas em béquer. Este procedimento foi utilizado para reter o particulado na membrana visando uma maior pré-concentração do cromo presente na amostra.

O material obtido, após a filtração (resíduo com membrana), foi seco em estufa a 60° C por aproximadamente 1 hora e resfriado em dessecador até peso constante. Então, foi pesada a membrana

juntamente com o resíduo e por diferença de peso foi obtida a quantidade de material particulado por amostra. Na seqüência, o conjunto (membrana com particulado) foi digerido com 10mL de uma mistura contendo HNO_3 _(concentrado) e HCl _(concentrado) (4:1 v/v) em chapa de aquecimento (PEREIRA, 1999). Em seguida, as misturas resultantes da digestão foram avolumadas com água ultrapura para 25 mL.

A fase dissolvida da amostra, isto é, as alíquotas filtradas foram acidificadas com HNO_3 _(concentrado) até obtenção de pH entre 1,5 e 2,0. Após, as amostras foram evaporadas em banho de areia até volume de aproximadamente 20 mL, ao final do procedimento todos os volumes foram exatamente medidos. Este procedimento visou a pré-concentração da fração de Cr dissolvido na água.

Foram utilizados soluções padrão de concentrações conhecidas (0,5 a 3 mg/L) para a construção de uma curva de calibração. As soluções padrão foram feitas a partir de solução estoque de 1000 mg/L (AccuTrace Reference Standard) de Cr^{3+} e água ultrapura. Todas as medidas foram realizadas em triplicata

Equipamentos

As medidas de pH foram feitas “in loco”, utilizando-se um pHmetro portátil modelo CONSORT C₅₃₅ versão 2.2, previamente calibrados com tampões 4 e 7. A água ultrapura utilizada foi proveniente de um aparelho HUMAN UP 900. A concentração de cromo nas amostras foi determinada em espectrômetro de absorção atômica em chama (Varian, modelo AAS-20), equipado com lâmpada de cátodo oco para Cr e lâmpada para

correção de fundo, por aspiração direta das soluções em chama ar-acetileno utilizando o comprimento de onda de 357,9 nm.

Resultados e Discussões

A tabela 1 apresenta os valores de crômio dissolvido nas amostras de água filtrada, crômio ligado ao material particulado em suspensão, coeficiente de distribuição e o pH de cada amostra. Embora o pH seja de extrema importância para os ambientes aquáticos, não foram encontradas variações bruscas que merecessem argumentação. O maior valor de pH verificado foi no ponto de coleta 3. Esse valor é facilmente justificado por se tratar da confluência entre o efluente de um curtume e o córrego. O efluente possui característica alcalina devido aos produtos utilizados na etapa do caleiro do couro, como sulfetos, aminas e a cal. Pode ser observado que todos os valores de pH estão dentro da faixa limite estabelecida pela Resolução

nº 357/2005 do CONAMA para águas de Classe 2, que é de 6 a 9. Esta faixa de pH favorece a precipitação do crômio no ambiente aquático devido interações do elemento com o material coloidal e/ou interações com partículas ressuspensas de sedimento (FERNANDES, 2005 e PEREIRA, 1999). Essa fração de crômio é representada pelo Cr^{3+} , pois nesse estado de oxidação é um cátion com tendência a interações estáveis com espécies orgânicas e inorgânicas as quais possuem elevadas superfícies de contato que favorecem a interação. O crômio pode estar associado ao material coloidal devido a ausência de espécies aniônicas que interagem com a água formando hidróxidos coloidais (QUINAIA, 1999).

O ponto de coleta 1, apesar de estar a montante do efluente, apresentou significativo teor de crômio no material particulado em suspensão. Pode-se atribuir a uma possível contaminação de águas subterrâneas, pois o efluente cai diretamente em solo não revestido. O ponto 2 também fica à montante

Tabela 1. Teor de Cr, pH e log de K_d das formas dissolvida e particulada

**Mês da amostragem	Pontos de coleta	pH	Log K_d	Forma dissolvida ($\mu\text{g/ml}$)	Forma particulada ($\mu\text{g/g}$)
Agosto	1- ao lado de um curtume	6,90	5,1	<LD*	2.190,00
Agosto	4-jusante	7,88	4,7	0,26	13.250,00
Setembro	2-montante	6,60	3,7	<LD*	77,86
Setembro	5-jusante	6,14	4,4	<LD*	402,78
Setembro	6-tanque	5,83	4,2	<LD*	234,00
Setembro	7-jusante	6,56	4,6	<LD*	610,00
Outubro	3-confluência	8,37	4,0	5,08	50.934,57
Outubro	5-jusante	6,47	5,0	0,11	10.750,00
Outubro	6-tanque	6,36	5,2	<LD*	2.900,00
Outubro	7-jusante	6,55	4,8	0,063	3.937,50

*L.D. (limite de detecção) = 0,015 $\mu\text{g/mL}$

** = ano de 2005

do descarte do efluente, no entanto, apresentou teor menor de cromo no MPS em relação ao ponto 1. No ponto 2, observamos fluxo de águas provenientes da junção de dois córregos (Figura 3). Os altos valores de cromo dissolvido e particulado encontrados no ponto 3, referente a coleta de outubro, pode ser explicado em virtude do mesmo encontrar-se na confluência entre o despejo de efluente e o córrego. O ponto 4, coletado em agosto, apresentou alta concentração de cromo no particulado. Esse ponto encontra-se localizado a 8 m do lançamento do efluente e apresenta uma baixa vazão por causa da formação de uma pequena lagoa em uma curva do córrego à montante do ponto 4. Em consequência disso, ocorre pouca renovação da água neste local justificando assim, uma concentração mais elevada de cromo. Neste ponto, verificou-se grande presença de sólidos ressuspensos, condição esta que favorece o aumento de cromo na forma particulada. No ponto 5, foram realizadas duas coletas em meses distintos. Embora apresentando as mesmas condições geológicas, os teores de cromo encontrados foram diferentes na forma particulada e dissolvida. O ponto 6 não faz parte do fluxo do córrego pois trata-se de um tanque de piscicultura. A determinação de cromo no material particulado em suspensão neste ponto mostrou-se menor em relação aos demais pontos. Apesar do tanque de piscicultura não ter contato direto com o córrego, sugere-se que a contaminação esteja ocorrendo através da migração dos íons cromo presentes na fase líquida do solo (solução do solo) (ROCHA,2004).

Ao avaliar os teores de cromo na fase dissolvida, observou-se que na maioria dos pontos de coleta, as concentrações foram muito baixas ficando algumas menores que o limite de detecção da técnica de medida utilizada, o que comprovou mais uma vez a afinidade desse elemento-traço pelo material particulado.

O cromo dissolvido, no pH entre 6,1 - 8,4, pode ocorrer como íon livre Cr^{6+} (Figura 1) e esse estado de oxidação apesar de apresentar maior mobilidade em relação ao Cr^{3+} , o íon é menos estável e pode ser reduzido por elementos presentes no ambiente aquático como a matéria orgânica. Na ausência de substâncias redutoras, o Cr^{6+} poderá permanecer neste estado de oxidação por longo tempo na fração solúvel da coluna d'água onde não é absorvido pelo solo ou matéria orgânica (BARROS, 2001). As condições que irão determinar a forma do cromo no ambiente aquático são as elevadas concentrações de agentes complexantes naturais como os ácidos húmicos e fúlvicos (solúveis na água), pH e constante de formação condicional entre íons metálicos e agentes complexantes.

Todas as coletas do mês de outubro apresentaram valores de cromo dissolvido maiores que o limite de detecção da técnica de análise (0.015 mg/L), fato possivelmente explicado pela grande concentração de cromo oriunda de uma recente descarga de efluente. E, portanto, a existência de cromo na forma de íon livre (Cr^{6+}), possivelmente, poderia estar ocorrendo. Porém, também pode ser observado que há uma diminuição da concentração de cromo na forma dissolvida ao longo dos pontos de coleta no mês de outubro, proveniente da baixa

concentração de oxigênio e conseqüente redução do Cr^{6+} para o Cr^{3+} favorecendo a ligação do metal com o particulado em suspensão (BARROS, 2001).

Por meio da análise da tabela 1, podemos obter informações sobre o transporte e o conteúdo do crômio córrego abaixo comparando os valores encontrados nas formas dissolvidas e particuladas. Mediante a uma análise geral pode-se observar que a maior concentração de Cr está no material particulado. O material particulado em suspensão pode concentrar a maior parte dos metais presentes em águas naturais através de processos de complexação ou interações como a adsorção. Possivelmente, os processos de complexação ocorrem devido a presença de matéria orgânica proveniente de sedimentos presentes na água. O córrego em estudo passa por uma região de grande vegetação ribeirinha composta em sua maioria por macrófitas aquáticas. Esse tipo de vegetação influencia muito na distribuição de elementos traço como o crômio, pois possuem a capacidade de adsorver e conseqüentemente absorver esses elementos da água para seu meio intracelular (PEREIRA, 1999 e ESTEVES, 2002). Conseqüentemente, essa atividade biológica pode acabar reduzindo a concentração do crômio ao longo do córrego, fato que pode ser observado quando verificamos o decréscimo da concentração de Cr dissolvido ao longo dos pontos de coleta.

Os valores de K_d calculados demonstraram que não há variações significativas entre os pontos coletados.

Os altos valores de K_d demonstraram que a maior parte do transporte desse metal se deve a forma particulada e que houve a formação de complexos estáveis envolvendo este metal. O ponto 3 apresentou o menor valor de K_d em relação aos outros pontos, isso demonstra que este ponto possui também quantidade significativa de crômio na forma dissolvida. Observou-se uma diferença significativa entre os resultados obtidos nos meses de setembro e outubro. Essa diferença, com certeza, deve-se ao fato de que o curtume não lança diariamente o efluente no córrego e a coleta referente a setembro pode ter ocorrido antes de uma descarga do mesmo.

Conclusão

A distribuição do crômio na água do córrego está predominantemente no MPS, apresentando altos coeficientes de distribuição. Esses valores indicam que o córrego recebe grandes descargas de crômio provenientes de atividades antropogênicas. Os resultados apontaram que o crômio fica fortemente ligado ao material particulado e que apenas pequenas quantidades de crômio trocável permanece livre na água. O ponto 3 apresentou $K_d = 4$, neste ponto encontra-se a maior quantidade de crômio lábil, ou seja, mais disponível para o ambiente aquático. Como o crômio apresentou-se preferencialmente na forma particulada, calcula-se que a tendência do MPS seja de decantar e sedimentar ao longo do percurso do córrego.

Agradecimentos

As autoras agradecem à UNICENTRO e ao CNPq o apoio financeiro recebido.

Referências

BAIRD, C. Metais Pesados. In: _____. *Química Ambiental*. Porto Alegre: Bookman, 2002. 624p.

BARROS, M. A. S. D., SOUSA AGUIAR, E. F. *O elemento Cromo e suas características*. In: _____. *Problemas ambientais com soluções catalíticas*. Madri, 2001, v.1, p. 1-10.

CONAMA. *Resolução CONAMA nº357, de 17 DE MARÇO DE 2005*. Brasília. cap.03,2005

ESTEVES, F. A. Elementos-traço. In: _____. *Fundamentos de limnologia*. Rio de Janeiro: Interciência LTDA, 1998. 621p.

FERNANDES, L. *Transporte de poluentes em sistemas estuarianos*. MARETEC-Marine and Environmental Technology Center: Copyright, 2002. Disponível em http://maretec.mohid.com/PublicData/products/Thesis/TFC_ Acesso em 15 mar 2005.

GODOY, Q., QUINAIA, S. P. Contaminação por Cr em correço pertencente à Bacia do Rio das Pedras por *Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química e Congresso Latinoamericano de Química*, 27, 2004, Poços de Caldas. Livro de Resumos. Poços de Caldas: Editora da Sociedade Brasileira, 2004. p. 120.

LARINI, L. LEPERA, J. S. SALGADO, P. E.T. *Metais*. In: *Toxicologia*. São Paulo: Manole Ltda, 1993.p.130-131.

MOZETO, A. A ., JARDIM, W. de F. O poder das interfaces. *Química Nova*, São Paulo, v.25, Supl.1, p.7-11, 2002.

NGUYEN, H. L. Correlations, partitioning and bioaccumulation of heavy metals between different compartments of Lake Balaton. *Science of the Total Environment*. v.341.p.211-226, 2005.

PEREIRA, C. J. Contaminação por crômio de águas de rios proveniente de curtumes em Minas Gerais. *Química Nova*, São Paulo, v.22, n1, jan/fev. 1999.

QUINÁIA, S.P. *Atomização eletrotérmica de crômio em forno de grafite: um estudo crítico de fatores determinantes do desempenho analítico*. São Carlos, 1999. 98f. Tese (Doutorado em Química) – Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia, Departamento de Química, Universidade Federal de São Carlos.

PEREIRA, C.D.; QUINAIA, S.P.

ROCHA, J. C, ROSA, A. H, CARDOSO, A. A. Litosfera. In: *Introdução à química ambiental*. Porto Alegre: Artimed S.A,2004.p.105-107.

U. S. EPA. Method 1669 – *Sampling ambient water for determination of trace metals at EPA water quality criteria level*. Off. Sc. and Technol. Eng. And Analysis Division. Washington, DC. 1994.