

MONITORAMENTO DO FLUXO DO CROMO NA ÁGUA EM LISÍMETROS DE DRENAGEM

Kauane Andressa Flach (*), Genesio Mario da Rosa, Júlia Caetano Manfio

* Universidade Federal de Santa Maria. kaauane_flaach@hotmail.com

RESUMO

O cromo (Cr) é um metal utilizado em diversos setores industriais e a sua investigação no ambiente é necessária, pois o Cr (III) é tido como um micronutriente essencial na alimentação humana e o Cr (VI) é tóxico a saúde. Neste trabalho realizou-se a contaminação do solo em 24 lisímetros de drenagem com concentrações de 0, 200, 400, 600, 800 e 1000 mg kg⁻¹ de Cr total, a fim de determinar o fluxo do Cr total e Cr (VI) na água lixiviada através de análises laboratoriais. Em cada lisímetro foram cultivadas quatro plantas de *Lactuca sativa* L., sendo que a cada 30 dias foram coletadas amostras de água. No que se refere aos tratamentos aplicados ao solo com diferentes concentrações de Cr (doses), não foram observadas diferenças expressivas nas concentrações de Cr total e Cr (VI) determinadas na água entre os tratamentos, uma vez que as variáveis nos lisímetros sem aplicação de cromo apresentaram no decorrer do trabalho concentrações semelhantes às dos lisímetros que receberam altas doses de Cr. Por outro lado, observaram-se diferenças nas concentrações de Cr nas variáveis entre as épocas de coleta (ciclos da cultura).

PALAVRAS-CHAVE: Cromo, *Lactuca sativa* L., EDXRF, Lixiviação.

INTRODUÇÃO

A disposição inadequada de resíduos no ambiente, decorrente das ações antrópicas tem causado a degradação ambiental tanto do solo, quanto dos recursos hídricos e do ar. Diversas atividades industriais geram resíduos que atingem o solo causando a sua contaminação e comprometimento de suas funções naturais (TAVARES, 2009). A contaminação de origem industrial resulta geralmente de descuidos ou da negligência no tratamento de efluentes antes de serem descartados no ambiente (PEREIRA; QUINAIA, 2007).

Alguns dos efluentes gerados pela ação antrópica são constituídos por metais pesados que podem ser elementos tóxicos quando apresentarem níveis de concentração acima do permitido e não são facilmente degradáveis. O mercúrio, chumbo, cádmio e cromo, particularmente, são metais com ampla utilização e alta toxicidade, representando um risco para a qualidade de meio ambiente e motivo de grande preocupação ambiental com a contaminação (BAIRD; CANN, 2011).

Segundo a Organização Mundial da Saúde (WHO, 1988), as concentrações de Cr presentes naturalmente em águas não contaminadas variam entre 1,0 µg L⁻¹ a poucas µg L⁻¹ e de 1 a 10 µg kg⁻¹ na água do mar, sendo que a Portaria de Consolidação nº 5 de 2017, anexo XX do Ministério da Saúde estabelece 0,05 mg L⁻¹ o valor máximo permitido de Cr em água potável (BRASIL, 2017).

O Cr existente em água superficial encontra-se principalmente na forma de material particulado, entretanto, pode permanecer como matéria suspensa ou depositar-se nos sedimentos. Na água de superfície os compostos solúveis de Cr estão presentes predominantemente como Cr (VI), e uma pequena parte como Cr (III) em complexos orgânicos, sendo que o Cr (VI) é mais estável na água do mar. Porém o Cr (VI) pode ser reduzido a Cr (III) por matérias orgânicas presentes na água e ocasionar sua deposição nos sedimentos (HSDB, 2000 apud SILVA; PEDROZO, 2001).

A Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR) (2012) relata que os compostos de Cr existentes na água não são voláteis, portanto o mesmo não é transportado para a atmosfera, sendo assim, a maior parte do Cr liberado na água deposita-se nos sedimentos.

A ênfase neste trabalho é dada ao cromo (Cr) devido à sua frequente utilização em diversos setores industriais, originando um grande volume de descarte desse elemento no ambiente. A identificação do Cr no ambiente é necessária, pois o Cr (III) é tido como um elemento essencial à alimentação humana, ao contrário do Cr (VI), que representa um risco a saúde, podendo causar mutações e câncer (FERREIRA, 2007).

Segundo Silva e Pedrozo (2001), o sétimo metal mais abundante na Terra é o Cr, e está entre os metais mais utilizados nas indústrias de fabricação de aço inoxidável, fertilizantes, pigmentos, cerâmica, borracha, fitas magnéticas e em curtumes (DOS SANTOS et al., 2009).

O Cr também é utilizado para as determinações de matéria orgânica em amostras de solos (MATOS et al., 2008) e Demanda Química de Oxigênio em amostras de águas e efluentes, realizadas geralmente em laboratórios de análises químicas (APHA, 2012).

O Cr pode estar presente no ambiente de forma bioassimilável (Cr VI). Na forma bioassimilável pode ser absorvido pelas plantas e movimentarem-se facilmente pelos horizontes do solo (MATOS, 2012), podendo chegar à cadeia alimentar humana causando prejuízos à saúde.

No experimento proposto neste trabalho realizou-se a contaminação do solo em lisímetros com diferentes concentrações de Cr contido no lodo oriundo do leito de secagem da estação de tratamento de efluentes de um laboratório de análises de solo, a fim de determinar o fluxo do mesmo na água lixiviada.

A determinação do fluxo do Cr na água lixiviada possibilita a avaliação de risco, pois evidenciam que ao dispor no solo resíduos contendo Cr poderá ocorrer contaminação dos sistemas aquáticos (DOS SANTOS et al., 2009).

Nesse contexto, este estudo teve como objetivo geral avaliar o fluxo de cromo na água, utilizando diferentes concentrações de Cr no solo, em lisímetros de drenagem.

OBJETIVOS

Este estudo teve como objetivo geral avaliar o fluxo de cromo (Cr) na água lixiviada, utilizando diferentes concentrações de Cr no solo, em lisímetros de drenagem.

Para atingir o objetivo geral deste trabalho, alguns objetivos específicos foram necessários. Os objetivos específicos foram:

- Analisar qualitativamente e quantitativamente a água lixiviada dos lisímetros e o solo pela técnica de EDXRF;
- Quantificar o cromo hexavalente presente na água lixiviada e no solo dos lisímetros por meio de Espectrofotometria UV-vis;
- Realizar a comparação da quantidade de cromo na água após a aplicação do lodo em diferentes concentrações nos lisímetros entre o início do tratamento e o tempo decorrido entre os cultivos.

METODOLOGIA

O trabalho foi conduzido na área experimental do *campus* da Universidade Federal de Santa Maria (UFSM), localizado no município de Frederico Westphalen no estado do Rio Grande do Sul. A área encontra-se na latitude 27° 25' 43 S, longitude 53° 43' 25 W e altitude média de 488 m.

O experimento consistiu na contaminação do solo com diferentes concentrações de Cr conduzido em lisímetros de drenagem com o objetivo de determinar o fluxo do Cr na água lixiviada.

O conjunto de 24 lisímetros de drenagem foi acondicionado sob uma estufa de estrutura metálica revestida por uma cobertura de plástico (figura 1), para propiciar o controle da quantidade de água aplicada aos lisímetros. Os lisímetros foram acondicionados sob estrutura de madeira e apoios de concreto.



Figura 1. Área experimental e estufa plástica que acondicionou os lisímetros. Fonte: Própria Autoria

Os lisímetros consistiram em vasos de aproximadamente 18 litros de capacidade, fabricados em fibra de vidro. No fundo de cada vaso foi instalada uma torneira e a ela ligada uma mangueira (dreno) e posteriormente, uma garrafa de politereftalato de etileno (PET) com capacidade para 2 litros, que serviu como reservatório para a coleta da água drenada (figura 2).



Figura 2. Lisímetros com dreno e reservatório instalado. Fonte: Própria Autoria

Nos lisímetros, internamente, para evitar o entupimento do dreno, foi acomodada uma malha plástica (sombrite) e posteriormente uma camada de 5 centímetros de pedra brita. Acima desta, o restante dos lisímetros foi preenchido com um horizonte de Latossolo Vermelho Aluminoférrico típico (EMBRAPA, 2013), solo característico da região.

Durante duas semanas o solo dos lisímetros foi estabilizado. A estabilização consistiu em levar o solo à capacidade de campo e abrir as torneiras a cada dois dias.

A fonte de contaminação “lodo” contendo o Cr (figura 3) é proveniente do leito de secagem da estação de tratamento de efluentes de um laboratório de análises de solo da Universidade Regional Integrada do Alto Uruguai e das Missões, campus de Frederico Westphalen, onde são realizadas técnicas de caracterização física, química e biológica do solo, as quais utilizam diversas substâncias potencialmente nocivas.



Figura 3. Lodo coletado. Fonte: Própria Autoria

Delineamento Experimental

Após a estabilização do solo, cada lisímetro recebeu de modo casualizado, uma dosagem de lodo contaminado com Cr, totalizando seis tratamentos, com quatro repetições como mostra a tabela 1.

Tabela 1. Distribuição dos tratamentos nos lisímetros. Fonte: Própria Autoria

Tratamento	Cr aplicado (mg)	Lisímetros
T1	0	02, 04, 07 e 15
T2	200	09, 13, 17 e 23
T3	400	11, 16, 19 e 24
T4	600	03, 18, 21 e 22
T5	800	05, 08, 12 e 14
T6	1000	01, 06, 10 e 20

Para o início do experimento foram coletados aproximadamente 500 mL de água lixiviada de cada lisímetro e 15 g de solo para a determinação dos constituintes metálicos presentes nas amostras, Cr (VI) e Cr total.

A partir da análise das condições químicas do solo foi realizada a adubação do mesmo com nitrogênio, fósforo e potássio (NPK) e posteriormente foram transplantadas quatro plantas de alface por lisímetro, da variedade Elisa para manter a estrutura do solo no lisímetro, através da microbiota e raízes.

Água lixiviada: Coletas e Determinações

As coletas de água lixiviada foram realizadas aos 28 e aos 58 dias, após o transplante das alfaces onde foi coletado água de cada lisímetro para a determinação de Cr (VI) e Cr total em laboratório fechando o primeiro ciclo de cultivo. Mais dois ciclos semelhantes aconteceram, totalizando seis meses de experimento.

As plantas foram irrigadas a cada dois dias com 700 mL a 1.400 mL de água, dependendo das condições climáticas. Todos os lisímetros receberam o mesmo volume de água por rega. A água utilizada para a irrigação era proveniente de precipitações ocorridas durante a condução do experimento, coletada em duas caixas d'água posicionadas em baixo das calhas da estufa plástica. Este método foi escolhido a fim de minimizar o aporte de produtos químicos via água de irrigação nos lisímetros. Em cada tratamento, foram determinados as seguintes variáveis e parâmetros (Tabela 2):

Tabela 2. Parâmetros determinados em cada variável. Fonte: Própria Autoria

Variável	Parâmetros avaliados
Água	Composição, Cr (VI) e Cr total

No total foram realizadas 7 coletas, contabilizando a coleta inicial para caracterização da água. Nos dias de coleta, foram adicionados 3,5 L de água em cada lisímetro (conteúdo caracterizado como acima da capacidade de campo), após a irrigação foi coletado aproximadamente 500 mL em uma garrafa PET devidamente higienizada com água destilada. As amostras foram encaminhadas para o Laboratório de Pesquisa e Análise Química (LAPAQ) na UFSM, *campus* de Frederico Westphalen e então analisadas.

Para a caracterização da água, aproximadamente 3 mL de água de cada amostra foi alocada em uma cela de polietileno com o fundo revestido de um filme de 6 µm de espessura e posteriormente analisada qualitativamente por meio do Shimadzu EDX-720, sob tensão do tubo de 50 keV (Ti a U) e 15 keV (Na a Sc) com corrente no tubo de 29 e 756 µA, respectivamente; colimador de 10 mm; tempo real de integração de 300 s; tempo morto do detector de 41 a 39%, sem vácuo.

Para a determinação de Cr total na água, fez-se necessária a confecção de uma curva de calibração para determinação do Cr em água (Figura 3). Em 10 mL água deionizada foi adicionado 142,377 mg de K₂Cr₂O₇ para fazer a solução estoque. A partir da solução mãe foram feitas diluições de modo que a concentração final de Cr em cada ponto da curva fosse 0,13 mg L⁻¹; 0,25 mg L⁻¹; 1,01 mg L⁻¹; 2,01 mg L⁻¹ e 5,03 mg L⁻¹ de Cr.

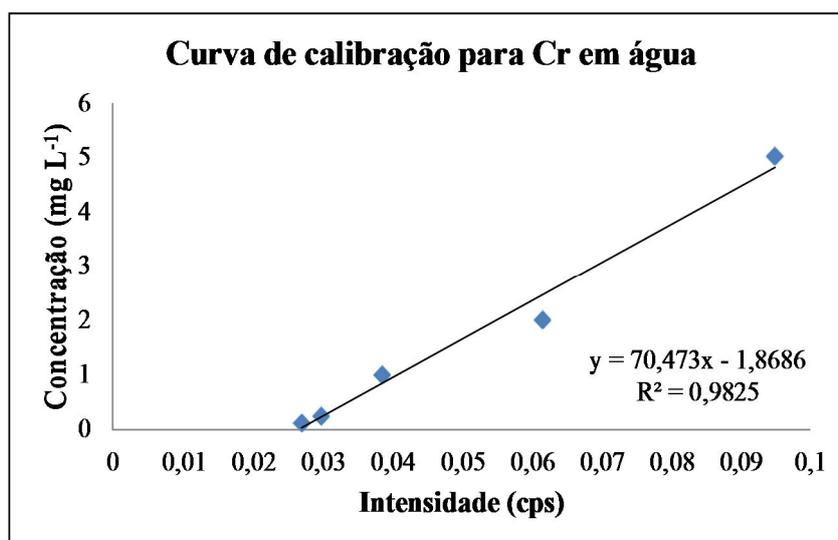


Figura 3. Curva de calibração para determinação de Cr em água por meio de EDXRF. Fonte: Própria Autoria

As soluções foram alocadas em uma cela de polietileno com o fundo revestido de um filme de 6 μm de espessura e analisadas quantitativamente, através da técnica de EDXRF (WASTOWSKI et al., 2010). Após a leitura da curva, as amostras de água dos lisímetros foram igualmente analisadas quantitativamente.

Para a determinação de Cr (VI) em água foi utilizado o método colorimétrico (APHA- AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION, 2012) com espectrofotômetro de absorção no visível que utiliza a 1,5-difenilcarbazida como reagente cromogênico para a determinação de Cr (VI) nas amostras.

Para aplicação deste método foi confeccionada uma curva de calibração do espectrofotômetro para a determinação do Cr (VI) na água (Figura 4). As concentrações de Cr utilizadas foram: 0,04 mg L⁻¹; 0,08 mg L⁻¹; 0,15 mg L⁻¹; 0,30 mg L⁻¹ e 0,40 mg L⁻¹ de Cr. A leitura da absorbância da curva e das amostras no espectrofotômetro foi realizada no comprimento de onda de 540 nm.

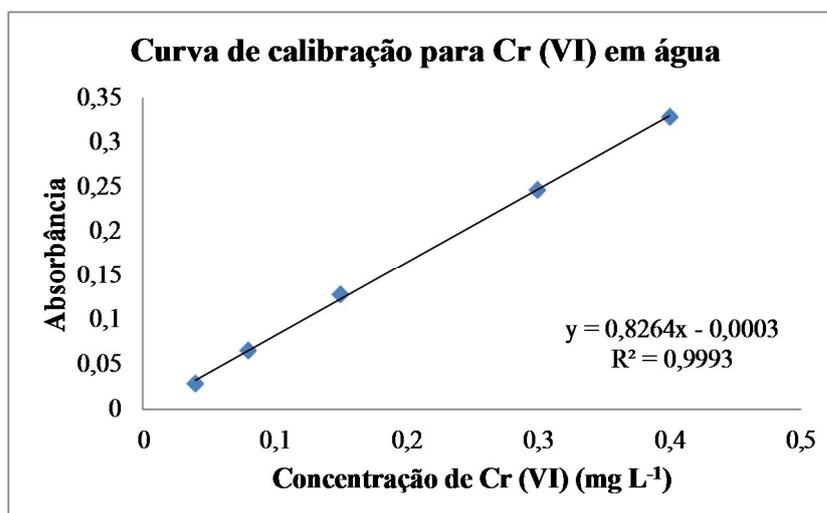


Figura 4. Curva de calibração para determinação do Cr em água utilizando o espectrofotômetro. Fonte: Própria Autoria

RESULTADOS

Com a realização da análise qualitativa da água lixiviada dos lisímetros através do EDXRF foi possível verificar que os elementos mais abundantes presentes nas amostras foram o fósforo (P), enxofre (S), cálcio (Ca), ferro (Fe) e o cobre (Cu). Esta determinação foi realizada antes da aplicação do Cr solo. Os elementos presentes na água, bem como suas concentrações, estão representados na tabela 3.

Tabela 3. Concentrações dos elementos químicos presentes na água, obtidos através da técnica de EDXRF.
Fonte: Própria Autoria

Elementos	Concentrações (%)
Fósforo (P)	0,11796
Enxofre (S)	0,096053
Cálcio (Ca)	0,044
Ferro (Fe)	0,009875
Cobre (Cu)	0,00292
Oxigênio (O)	99,742

Na figura 5 é possível observar um acréscimo na concentração de Cr total lixiviado na água após aplicação dos tratamentos, aos 28 dias, seguido por um decréscimo na segunda determinação aos 58 dias.

As concentrações de Cr total na água lixiviada dos lisímetros só puderam ser determinadas através da técnica de EDXRF até a segunda determinação. As determinações seguintes (3^a, 4^a, 5^a e 6^a determinação) não puderam ser consideradas, pois revelaram concentrações inferiores ao Limite de Quantificação (LOQ) do equipamento para este tipo de determinação, que é de 0,5568 mg kg⁻¹ por isso não foi possível apresentá-las no gráfico da figura 5.

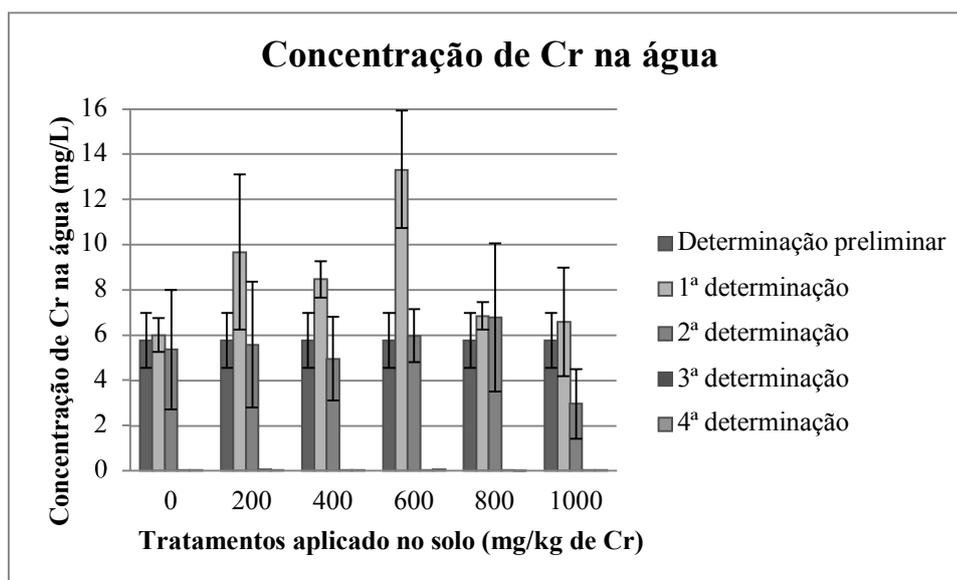


Figura 5. Concentrações de Cr total na água coletada dos lisímetros durante o experimento. Fonte: Própria Autoria

Estas baixas concentrações de Cr na água podem ser explicadas pelo fato de que a migração vertical do Cr no solo, após um período inicial de mobilidade, forma complexos insolúveis, dificilmente lixiviados (ATSDR - AGENCY FOR TOXIC SUBSTANCES AND DISEASE REGISTRY, 2012) e tais complexos podem não ter sido determinados quantitativamente através dos métodos de determinação utilizados nesse trabalho.

Concentrações de Cr total inferiores a 0,05 mg L⁻¹ são permitidas pela Portaria de Consolidação (PRC) nº 5/2017 Ministério da Saúde, que estabelece esta concentração como VMP em águas de abastecimento (BRASIL, 2017). Entretanto, a concentração mínima que pode ser quantificada pela técnica de EDXRF neste trabalho foi de 0,5568 mg kg⁻¹ devido ao LOQ do equipamento. Isso impossibilita inferir se a água lixiviada atende a PRC nº 5/2017.

Para determinação de Cr (VI) em água o método colorimétrico utilizando o espectrofotômetro e difelnicarbazida mostrou-se pouco sensível para concentrações inferiores a 0,029 mg L⁻¹, e todas as determinações revelaram valores abaixo desta concentração.

CONCLUSÕES

No que se refere aos tratamentos aplicados ao solo com diferentes concentrações de Cr (doses), não foram observadas diferenças expressivas nas concentrações de Cr total e Cr (VI) determinadas na água entre os tratamentos, uma vez que as variáveis nos lisímetros sem aplicação de cromo apresentaram no decorrer do trabalho concentrações semelhantes às dos lisímetros que receberam altas doses de Cr. Por outro lado, observaram-se diferenças nas concentrações de Cr nas variáveis entre as épocas de coleta (ciclos da cultura).

Nesse trabalho o método colorimétrico utilizando o espectrofotômetro e o reagente cromogênico para a determinação de Cr (VI) na água mostrou-se pouco sensível para concentrações inferiores a $0,029 \text{ mg L}^{-1}$. Sugere-se que, em trabalhos futuros, outro método de quantificação com menor LOQ seja utilizado para determinações com baixas concentrações de Cr (VI).

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. APHA- AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION. Standard methods for the examination of water and wastewater. **Choice Reviews Online**, 2012.
2. ATSDR - AGENCY FOR TOXIC SUBSTANCES AND DISEASE REGISTRY. **Toxicological Profile: Chromium**, 2012.
3. BAIRD, C.; CANN, M. **Química ambiental**. 4. ed. Porto Alegre: Bookman, 2011.
4. BRASIL. Portaria de Consolidação nº 5 de 28 de setembro de 2017. Consolidação das normas sobre as ações e os serviços de saúde do Sistema Único de Saúde. **Ministério da Saúde**, 2017.
5. DOS SANTOS, A. et al. Distribuição e biodisponibilidade de cromo em solos contaminados por resíduos de couro. **Química Nova**, v. 32, n. 7, p. 1693-1697, 2009.
6. EMBRAPA - Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária. **Sistema Brasileiro de Classificação de Solos**. 2. ed. Brasília, EMBRAPA Produção de informação. Rio de Janeiro, EMBRAPA Solos, 2006. 412p.
7. FERREIRA, A. L. N. **Exposição de cromo em alface: acumulação e efeitos na fisiologia e genotoxicidade**. Dissertação (Mestrado em Toxicologia e Ecotoxicologia)-Universidade de Aveiro, Aveiro, 2007.
8. MATOS, A. T. **Qualidade do meio físico ambiental: práticas de laboratório**. Viçosa: UFV, 2012.
9. PEREIRA, C. D.; QUINAIA, S. P. Estudo do coeficiente de distribuição do cromo em águas naturais. **Ambiência** (UNICENTRO), v. 3, p. 27-37, 2007.
10. SILVA, C. S.; PEDROZO, M. F. M. Ecotoxicologia do cromo e seus compostos. Salvador: CRA, 2001.
11. TAVARES, S. R. L. Fitorremediação em solo e água de áreas contaminadas por metais pesados provenientes **da disposição de resíduos perigosos**, 2009, 415 p. Tese (Doutorado em Engenharia Civil) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2009.
12. WASTOWSKI, A. D. et al. Caracterização dos níveis de elementos químicos em solo, submetido a diferentes sistemas de uso e manejo, utilizando espectrometria de Fluorescência de Raios-X por Energia Dispersiva (EDXRF). **Química Nova**, 2010.
13. WHO - World Health Organization. **Chromium**. Geneva, 1988. Disponível em: <<http://www.inchem.org/documents/ehc/ehc/ehc61.htm>>. Acesso em: out. 2020.