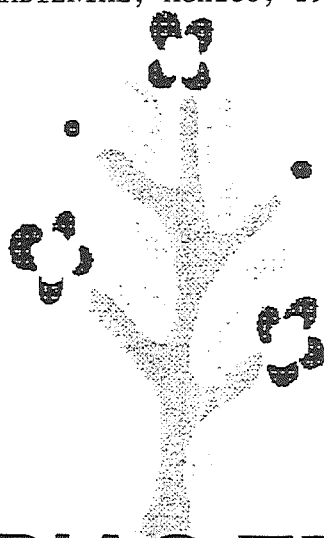


AIDIS

XXV CONGRESO INTERAMERICANO

“Consolidación para el Desarrollo”

DE INGENIERIA SANITARIA Y AMBIENTAL, Mexico, 1996.



MEMORIAS TECNICAS

Mexico

SOCIEDAD MEXICANA DE INGENIERIA SANITARIA Y AMBIENTAL, 1996.

ASSIMILAÇÃO DE CROMO TRIVALENTE PELO PLANCTON E A SUA QUANTIFICAÇÃO NO SEDIMENTO E SOBRENADANTE: EXPERIMENTO EM MICROCOSMO

ANGELA DOS SANTOS BARRETTO*, JURANDYR POVINELLI, MARIA DO CARMO CALIJURI

Escola de Engenharia de São Carlos - Universidade de São Paulo
SHS - Av. Carlos Botelho, 1465 CEP. 13560 - 250 São Carlos/São Paulo Brasil - Fax 55 16 274-9212

RESUMO

O lançamento de elementos metálicos, tem incrementado os níveis naturais de metais pesados em ambientes aquáticos. O objetivo deste estudo é através de ensaios verificar a distribuição do cromo trivalente, a assimilação pelo plancton e a quantificação no sedimento e sobrenadante, e mostrar a importância das variáveis físicas, químicas, biológicas e meteorológicas em estudos de metais em ambientes aquáticos. O cromo mostrou ser cumulativo, sendo o sedimento o principal contribuidor (13,68%), devido principalmente a três grandes fatores: a incorporação de microrganismos mortos que continham cromo ao sedimento, incorporação de cromo solúvel através de ações físicas químicas e bioquímicas e pela precipitação química do íon cromo na forma de hidróxido. O plancton apresentou-se como um importante elo de transferência de cromo (0,07%), variando de acordo com a sua biomassa em relação a estação do ano. Avaliou-se as concentrações no filtrado do plancton (0,06%) e do sedimento (0,03%), observando-se que a concentração quase sempre ocorreu concomitantemente a presença do metal no plancton e no sedimento, mostrando a existência de um equilíbrio dinâmico de sua concentração entre estas duas fases. As concentrações na água variaram bastante (3,69%) devido aos fatores ambientais, como: solubilização e precipitação do metal. De 100% do cromo adicionado 17,53% ficou acumulado durante o experimento.

Palavras chaves: Cromo trivalente, Sedimento, Plancton, Sobrenadante, Experimento em Microcosmo.

INTRODUÇÃO

Entre os ecossistemas, os aquáticos acabam se constituindo em receptáculos temporários ou finais de poluentes lançados no solo, ar ou diretamente nos corpos d'água. O lançamento de elementos metálicos, tem incrementado os níveis naturais de metais pesados em ambientes aquáticos, estes representam quase sempre um risco aos seres que o habitam. Podemos considerar que tanto as substâncias, quanto os organismos estão sempre sujeitos a alguma forma de alteração, seja quantitativa ou qualitativa dependendo da concentração e as condições à atuação das espécies metálicas.

Poucos foram os trabalhos realizados no Brasil sobre a contaminação por cromo e os danos que este pode causar ao ecossistema aquático sob a forma de lançamento de resíduos industriais, ressaltando a importância da avaliação dos impactos que estes podem provocar no ambiente, sugerindo assim a ênfase em estudos do comportamento do cromo nestes ecossistemas, partindo-se de ensaios em microcosmo.

OBJETIVOS

Estudar os aspectos relativos à distribuição do cromo trivalente, na forma de sulfato de cromo ($\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ n H_2O) em ecossistema aquático, através de ensaios para verificação da sua assimilação pela biomassa planctônica, bem como a sua quantificação no sedimento e sobrenadante.

SYSNO	977230
PROD	000651
ACervo EESC	

Verificar a importância das variáveis físicas, químicas, biológicas e meteorológicas para estudos de metais em ambientes aquáticos

METODOLOGIA

Para execução deste experimento montou-se no Centro de Recursos Hídricos e Ecologia Aplicada (CRHEA-USP), um sistema (FIGURA 1) que consistiu de duas caixas d'água de amianto, de formato regular, com capacidade de 1000 L, interligadas e dispostas em série, com circulação e extravasor (caixas 1 e 2), que recebia um suprimento contínuo de 166,7 L/dia de água da Represa do Lobo (Itirapina/São Paulo). Esta vazão produzia um tempo de detenção hidráulico de 6 dias nestas caixas. Com a finalidade de equalização da vazão adicionou-se uma caixa (caixa zero) com capacidade de 100 L. Para recolher os resíduos, evitando seu despejo no solo, foi adicionada uma caixa com capacidade de 250 L (caixa 3). Foram inoculadas na caixa 1 pequenas concentrações de sulfato de cromo trivalente (350 mg/dia), por um período de 6 dias com coletas para análises à intervalos de 2 dias, nas quatro estações do ano: outono, inverno, primavera e verão (BARRETTO, 1994).

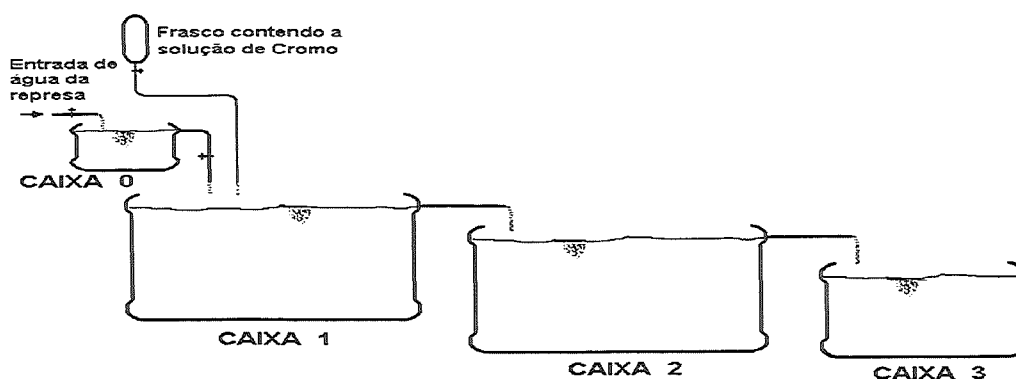


FIGURA 1 - Esquema do experimento montado no CRHEA-USP, próximo a Represa do Lobo.

As coletas das amostras para análise do teor de cromo na biomassa planctônica foram realizadas em um ponto das caixas 1 e 2 utilizando-se motobomba e filtragem em redes cilindro-cônicas com abertura de malha de 20 e 64 μm . Foram filtrados para esta análise 100 L de água. Para a coleta do sedimento utilizou-se o método do sifonamento com uma mangueira, sendo sifonado um volume de 1000 mL. O sobrenadante foi coletado (caixas 1, 2 e 3) com um frasco de vidro de 300 mL, previamente lavado com ácido nítrico (1:1) e enxaguado com água destilada e deionizada. Em todas as amostras o pH foi reduzido para um valor inferior à 2 com ácido nítrico concentrado.

A metodologia utilizada neste estudo para quantificação do teor de cromo no sedimento e biomassa planctônica, baseou-se na descrita por TALBOT (1983), com algumas adaptações relacionadas a tempo de secagem do material em estufa e tempo de digestão.

As amostras contendo a biomassa planctônica e o sedimento foram separadas em laboratório da sua parte líquida, através de filtração em malha. Após este procedimento as amostras foram acondicionadas em erlenmeyer e secas em estufa a 105°C, sendo a seguir pesadas em balança de precisão. O filtrado seguiu o mesmo processo de secagem sendo a seguir digerido.

Para o processo de digestão foi adicionado 20 mL de ácido nítrico 6 M que foi evaporado lentamente até um volume reduzido de cerca de 2 mL, a uma temperatura aproximada de 70°C por um período de 2 à 4 h

em placa aquecedora. Os resíduos foram redissolvidos em 10 mL de ácido nítrico à 0,5 M. A seguir estes foram filtrados em membranas 0,47 nm com auxílio de bomba à vácuo para posterior análise em espectrofotômetro de absorção atômica, com limite de detecção de 0,005 mg/L.

Foram realizadas as seguintes análises da água: temperatura, oxigênio dissolvido, potencial hidrogeniônico, nitrogênio total Kjeldahl, fósforo total, alcalinidade total, condutividade elétrica. A metodologia de análise foi baseada no Standard Methods for Examination Water and Wastewater da APHA, 16ª ed. (1985). As coletas foram realizadas a 20 cm da superfície, para as análises de pH, alcalinidade total, condutividade, oxigênio dissolvido, foram coletados em frasco âmbar especial à fim de impedir a exposição à luz e evitar a formação de bolhas; para as demais análises, utilizou-se frascos de polietileno com capacidade de 1000 mL. Foram levantados dados de precipitação, insolação e radiação na estação meteorológica do Departamento de Hidráulica e Saneamento da Escola de Engenharia de São Carlos/Universidade de São Paulo, instalada à margem direita da Represa do Lobo no Centro de Recursos Hídricos e Ecologia Aplicada, localizada próxima a área do ensaio. Mediu-se também a temperatura do ar inicial e final com termômetro de mercúrio com escala de 0,5 °C.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os valores para temperatura do ar mostram uma mínima de 14,9 °C (inverno) e uma máxima de 24,3 °C (verão), mostrando a existência de ciclo sazonal de temperatura (Figura 2). A relação temperatura do ar/temperatura da água esteve sempre acima de 1,02, com uma relação média de 1,06 demonstrando que a temperatura da água nos reservatórios variaram concomitantemente com a do ar ao longo de todo o experimento.

Os valores médios de oxigênio dissolvido (OD) obtidos apresentaram uma variação sazonal inversa a variação da temperatura da água. Nota-se a existência de um comportamento semelhante entre os gradientes térmicos e de OD, uma vez que a distribuição de OD, esta em grande parte relacionada a temperatura (Figura 2). Os valores médios de OD variaram basicamente entre 6,42 a 8,03 mg O₂/L durante todo o experimento, esta faixa apresenta-se dentro da encontrada por MAIER (1987), no Rio Jacaré-Pepira, MORAIS (1978) na Represa do Lobo.

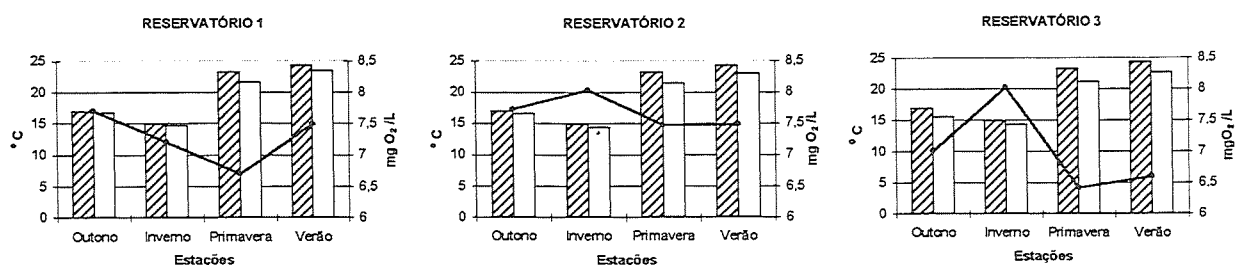


FIGURA 2: Valores obtidos para Temperatura do Ar (hachurado), da Água (branco) e Oxigênio Dissolvido (linha com pontos)

Os valores médios para fósforo total variaram de 0,04 mg PO₄⁻³/L (inverno) a 0,12 mg PO₄⁻³/L (primavera), ambos detectados no reservatório 3, as concentrações de PO₄⁻³ sofreram grandes oscilações no período estudado (Figura 3), este fato pode ser explicado devido ao desenvolvimento intensivo do plancton que segundo KLEEREKOPER (1990) pode acarretar um decréscimo do fósforo, podendo alcançar valores mínimos, muito próximos a zero.

A relação nitrogênio/fósforo (N/P) nos três reservatórios no período estudado, obteve valores de 2,22 à 12,56. MORAIS (1978), estudando as águas provenientes da Represa do Lobo encontrou valores que

variaram de 0,21 à 0,34 para a relação N/P. O nitrogênio total Kjeldhal (Figura 3) não obteve diferenças significativas de valores ao longo das inoculações de cromo, nem durante as estações analisadas.

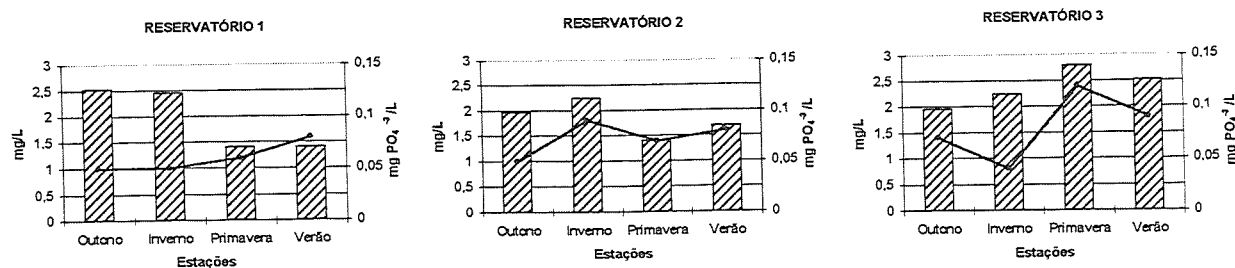


FIGURA 3: Valores médios obtidos para Nitrogênio Total e Fósforo Total

Os valores médios de pH variaram no inverno, primavera e verão com grande frequência acima de 8,3 (Figura 4) indicando que a alcalinidade total era constituída em grande parte por íons carbonato. Esta faixa de pH favorece a formação de hidróxidos de cromo, diminuindo a sua solubilidade. As variações que ocorreram no pH durante o período de estudo estão relacionadas, possivelmente, aos altos valores encontrados para alcalinidade total (Figura 4).

Os valores médios de alcalinidade total (Figura 4) variaram de 11,60 mgCaCO₃/L (outono - reservatório 1) à 33,44 mgCaCO₃/L (primavera - reservatório 3), já na Represa do Lobo OLIVEIRA (1993), detectou valores bem inferiores, entre 1,5 à 6,5 mgCaCO₃/L.

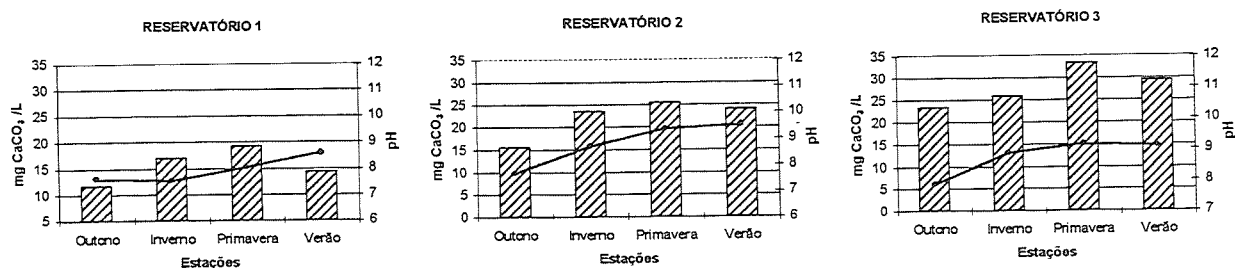


FIGURA 4: Valores médios obtidos para Alcalinidade Total e Potencial Hidrogeniônico (pH)

Observando-se os resultados médios obtidos para condutividade elétrica (Figura 5), nota-se um aumento gradativo nestes valores durante as estações outono, inverno e primavera para os três reservatório. No verão ocorreu uma queda no valor para os três reservatórios em relação a estação anterior (primavera). Ao analisarmos os resultados obtidos para pH (Figura 4), observa-se quase que praticamente a mesma tendência, exceto para o verão reservatório 1 e 2, onde os valores de pH foram maiores que no período de coleta anterior. Uma provável justificativa para este decréscimo no valor de condutividade pode ser encontrado ao se analisar os valores médios de alcalinidade total (Figura 5), os quais apresentam estreita relação, indicando que a queda do valor de condutividade esta relacionada com a diminuição de íons bicarbonatos-carbonatos presentes, ou seja, a diminuição na quantidade de íons em solução.

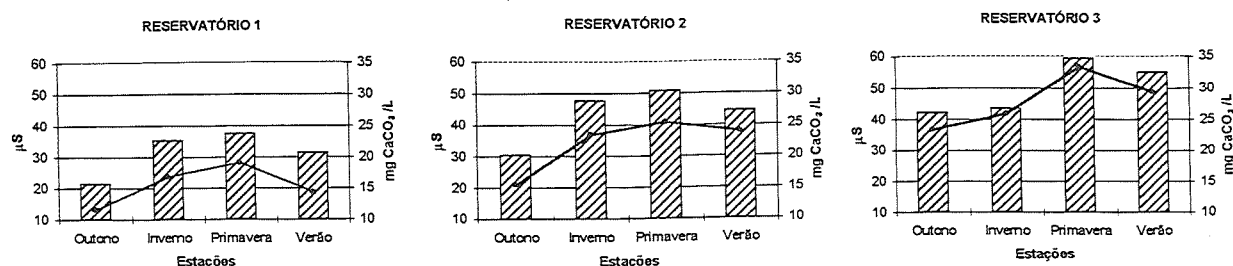


FIGURA 5: Valores médios obtidos para Condutividade Elétrica e Alcalinidade Total .

As porcentagens do teor de cromo obtidas em cada compartimento (Quadro 1), apresenta as maiores concentrações no sedimento da caixa 1, provavelmente devido aos lançamentos pontuais.

QUADRO 1: Porcentagens de cromo acumulada no sistema ao final do experimento, em relação quantidade de cromo adicionada

Compartimentos	Reservatório 1	Reservatório 2
Água	1,67	2,02
Biomassa Planctônica	0,05	0,02
Sedimento	11,34	2,34
Filtrado da Biomassa Planctônica	0,04	0,02
Filtrado do Sedimento	0,03	0,004
Cromo acumulado	13,13	4,404

Devido as variáveis físicas, químicas, biológicas e meteorológicas as concentrações de cromo oscilaram durante o experimento (Quadro 2), principalmente pelos processos de solubilização e precipitação, que estão geralmente ligados ao pH, alcalinidade total e precipitação pluviométrica (Figuras 4 e 6). As maiores concentrações de metais foram detectadas no sedimento da caixa 1, provavelmente devido aos lançamentos pontuais nesta caixa e a rápida adsorção pela matéria orgânica do cromo trivalente. No verão ocorreu um aumento na concentração de cromo em todos os compartimentos, estes estão associados ao acúmulo de metal de inoculações anteriores e aos processos de solubilização e precipitação. O sedimento foi o principal contribuidor de cromo no experimento (Quadros 1 e 2) devido principalmente a três grandes fatores: a incorporação de microrganismos mortos que continham cromo ao sedimento, incorporação de cromo solúvel através de ações físicas químicas e bioquímicas e pela precipitação química do íon cromo na forma de hidróxido (Cr(OH)^{+2} , Cr(OH)_2^+ , Cr(OH)_3). O plancton durante todo o experimento apresentou-se como um importante elo de transporte de cromo e as concentrações no seu filtrado e no filtrado do sedimento variaram concomitantemente com a presença no plancton e no sedimento. As concentrações na água variaram em função das variáveis ambientais, como precipitação pluviométrica, pH, alcalinidade total e oxigênio dissolvido. Os valores de cromo no plancton variaram em função da estação do ano, onde há um aumento ou decréscimo no número de espécies.

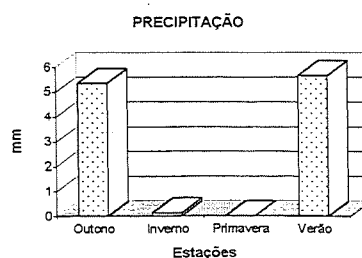


FIGURA 6 - Valores médios obtidos para precipitação pluviométrica.

QUADRO 2: Resultados do balanço de massa realizado para cromo nos diferentes compartimentos (mg)

Estações do ano	Datas	Adicionado no sistema (acumulado)	Reservatório 1					
			AG.	BP.	F.BP.	SD.	F.SD.	Acumulado
OUTONO	20/05/93	0	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	24/05/93	700	ND	0,295	2,400	4,938	ND	7,633
	26/05/93	1400	ND	1,652	3,088	3,986	ND	8,718
	28/05/93	2100	ND	0,183	7,976	32,477	ND	40,636
	04/06/93	2100	ND	ND	0,296	8,657	0,155	9,108
INVERNO	29/07/93	2100	ND	ND	ND	20,216	0,071	20,287
	02/08/93	2800	ND	ND	0,120	35,356	0,059	35,535
	04/08/93	3500	ND	ND	0,152	101,651	0,041	101,844
	06/08/93	4200	ND	ND	0,104	73,536	0,177	73,817
	16/08/93	4200	ND	ND	0,344	29,898	0,097	30,339
PRIMAVERA	21/10/93	4200	ND	ND	0,088	97,977	0,349	98,414
	25/10/93	4900	ND	0,947	0,920	189,234	0,497	191,598
	27/10/93	5600	1340,000	1,411	2,992	244,735	1,620	1590,758
	29/10/93	6300	350,000	5,252	4,536	215,968	1,980	577,736
	05/11/93	6300	ND	1,711	2,360	277,115	2,160	283,346
VERÃO	13/01/94	6300	60,000	1,649	1,176	1044,176	1,980	1108,981
	17/01/94	7000	700,000	84,237	10,952	712,803	0,900	1508,892
	19/01/94	7700	700,000	12,977	2,200	651,911	0,954	1368,042
	21/01/94	8400	510,000	33,898	5,592	729,378	2,412	1281,280
	28/01/94	8400	140,000	4,178	3,264	952,215	2,340	1101,997

Obs: AG. - Água presente no reservatório
 BP. - Biomassa planctônica
 F.BP. - Filtrado da biomassa planctônica
 SD. - Sedimento
 F.SD. - Filtrado do sedimento
 ND - Não detectável

QUADRO 2: Resultados do balanço de massa realizado para cromo nos diferentes compartimentos (mg) - continuação

Estações do ano	Datas	Adicionado no sistema (acumulado)	Reservatório 2						Reservatório 3	Acumulado no sistema
			AG.	BP.	F.BP.	SD.	F.SD.	Acumulado	AG.	
OUTONO	20/05/93	0	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	24/05/93	700	ND	0,527	ND	ND	ND	0,527	ND	8,160
	26/05/93	1.400	ND	0,156	0,448	ND	ND	0,603	ND	9,321
	28/05/93	2.100	ND	0,050	1,632	ND	ND	1,682	ND	42,318
	04/06/93	2.100	ND	ND	ND	12,216	0,017	13,915	ND	23,023
INVERNO	29/07/93	2.100	ND	ND	ND	15,714	0,031	15,745	ND	36,032
	02/08/93	2.800	ND	ND	ND	17,828	0,053	17,881	ND	53,416
	04/08/93	3.500	ND	ND	ND	14,454	0,045	14,499	ND	116,343
	06/08/93	4.200	ND	ND	0,608	44,109	0,072	44,789	ND	118,606
	16/08/93	4.200	ND	ND	0,424	11,320	0,087	11,831	ND	42,170
PRIMAVERA	21/10/93	4.200	ND	0,107	0,168	160,779	0,144	161,198	ND	259,612
	25/10/93	4.900	ND	0,312	1,256	106,562	0,264	108,394	ND	299,992
	27/10/93	5.600	ND	3,325	2,776	25,286	0,141	31,527	ND	1622,285
	29/10/93	6.300	ND	0,627	0,400	102,800	0,312	104,139	ND	681,875
	05/11/93	6.300	ND	1,402	1,192	94,029	0,144	96,767	ND	380,113
VERÃO	13/01/94	6.300	80,000	1,178	0,352	206,359	0,468	288,357	80,000	1477,338
	17/01/94	7.000	250,000	17,593	4,864	371,680	0,612	644,749	100,000	2253,641
	19/01/94	7.700	200,000	1,669	0,664	126,738	0,504	329,494	30,000	1727,536
	21/01/94	8.400	220,000	8,198	0,616	178,990	0,408	408,212	80,000	1769,492
	28/01/94	8.400	170,000	1,902	0,888	196,775	0,305	369,870	ND	1471,867

Obs: AG. - Água presente no reservatório
 BP. - Biomassa planctônica
 F.BP. - Filtrado da biomassa planctônica
 SD. - Sedimento
 F.SD. - Filtrado do sedimento
 ND - Não detectável

CONCLUSÕES

O cromo trivalente mostrou ser cumulativo nos níveis tróficos estudados, sendo o sedimento principal contribuidor, devido principalmente a três grandes fatores: a incorporação ao sedimento de microrganismos mortos que continham cromo, incorporação de cromo solúvel através de ações físicas, químicas e bioquímicas e pela precipitação química do íon cromo na forma de hidróxido (Cr(OH)^{+2} , Cr(OH)_2^+ , Cr(OH)_3).

O plancton apresentou-se como um importante elo de transferência de cromo, variando de acordo com a sua biomassa em relação a estação do ano, onde as maiores concentrações ocorreram na primavera e verão.

As concentrações no filtrado do plancton e do sedimento quase sempre ocorreram concomitantemente a presença do metal no plancton e no sedimento, mostrando a existência de um equilíbrio dinâmico de sua concentração entre estas duas fases.

As concentrações na água variaram bastante devido a processos de solubilização e precipitação do metal, decorrentes de fatores ambientais.

Variáveis físicas, químicas, biológicas e meteorológicas são importantes em estudos de metais em ecossistemas aquáticos. As variáveis pH, alcalinidade total e precipitação pluviométrica são responsáveis pelo processo de solubilização e precipitação do metal.

A realização de ensaios em microcosmo para observar o comportamento dos metais, torna-se cada vez mais importante para o conhecimento do seu funcionamento neste tipo de ambiente.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- APHA (1985) **STANDARD METHODS FOR EXAMINATION WATER AND WASTEWATER**, 16^a ed.
- BARRETTO, A.S. (1994) *Assimilação de cromo trivalente nas biomassas nanoplanctônica e microplanctônica e sua quantificação no sedimento e sobrenadante: experimento em microcosmo*. São Carlos. 181p. Dissertação (mestrado) EESC-USP.
- KLEEREKOPER, H. (1990) *Introdução ao estudo da limnologia*. Porto Alegre: UFRGS (ed.), 2^a ed., 329p.
- MAIER, H.M. (1987) Ecologia da Bacia do Rio Jacaré Pepira (44°55' - 48°55'W, 22°30' - 21°55'S-Brasil): Qualidade da água do rio principal. *Ciência e Cultura*, 39 (21), p.184-185.
- MORAES, M.E. (1978) *Ciclo sazonal, distribuições horizontal e vertical e interrelações ecológicas de nutrientes na Represa do Lobo (Brotas, Itirapina, SP)*. São Paulo. 144p. Dissertação (mestrado). Instituto de Biociências da Universidade de São Paulo. USP.
- OLIVEIRA, D.M. (1993) *Produção primária e estrutura da comunidade fitoplanctônica no reservatório do Lobo (SP): uma comparação entre fatores ecológicos na represa e nos seus principais tributários*. São Carlos. Dissertação (Mestrado). EESC-USP.
- TALBOT, V. (1983) Lead and other trace metal in the sediments and selected biota of Princess Royal Harbour, Abany, Western Australian. *Environmental Pollution (Series B)*, 5, p.35-49, Britain.