

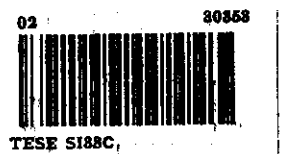
***Universidade Estadual de Campinas
Instituto de Química
Departamento de Química Analítica***

Dissertação de Mestrado

***COMPETIÇÃO ENTRE OS PROCESSOS DE
COMPLEXAÇÃO E ADSORÇÃO DOS ÍONS
 Cu^{2+} E Cd^{2+} NO RIO ATIBAIA***

Soraya Teixeira Silva

Orientador: Prof. Dr. Wilson de Figueiredo Jardim



dezembro de 1996



UNIDADE IA
 N.º CHAMADA: Unicamp
Si38c
 V. 1 E. 1
 TOMBO BC/ 30353
 PROC. 281197
 C ☐ D ☒
 PREÇO R\$ 11,00
 DATA 21/08/97
 N.º CPD 4.000.98337-1

**FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
 BIBLIOTECA DO INSTITUTO DE QUÍMICA
 UNICAMP**

Si38c Silva, Soraya Teixeira
 Competição entre os processos de complexação e adsor-
 ção dos íons Cu^{2+} e Cd^{2+} no Rio Atibaia. / Soraya Teixeira
 Silva. -- Campinas, [SP : s.n.], 1996.

Orientador: Wilson de Figueiredo Jardim

Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de
 Campinas. Instituto de Química.

1. Especificação. 2. Cobre. I. Jardim, Wilson de Figuei-
 redo II. Universidade Estadual de Campinas. Instituto
 de Química. III. Título.

Agradecimentos

- Ao Prof. Wilson pelas oportunidades, orientação, apoio e paciência nesses anos de trabalho.
- Aos amigos do Laboratório de Química Ambiental, Cláudia, Cristina, Daniele, Fernanda, Martha, Pedro, Raquel, Raquel Sofia, Renato, Roberta, Rosana e Vera pelo apoio, carinho e receptividade.
- Aos amigos do Grupo de Instrumentação e Automação, Carminha, Célio, Cleidiane, Donizete, Eduardo, Fernando, Henrique, Ileana, Ivo, Jarbas, Jefferson, Maggie, Paulo, Renato Guchard, Renato Ronei, Sanches, Saliba e Viviane pela agradável convivência no dia a dia.
- Aos amigos Airton, Márcia e Tuca, que já passaram pelo laboratório e deixaram muitas saudades.
- À Cida e à Profa. Solange Cadore pela ajuda nas determinações de metal por EAA.
- Ao Instituto de Química e a seus funcionários pelo apoio técnico.
- À D. Tara pela edição da tese.
- Enfim, a todos que contribuíram para a realização deste trabalho.

*A Elisabeth e Hely, meus pais:
Jefferson, Luysa e ao pequeno Hely,
dedico esta tese.*

*Ao Paulo
que sempre acreditou em mim.*

Sumário

Lista de abreviaturas e símbolos	iii
Lista de tabelas	iv
Lista de figuras	v
Resumo	vii
Abstract	viii
1.Introdução	1
1.1 Métodos analíticos empregados na determinação da capacidade de complexação de águas naturais.....	11
1.2 A bacia do Rio Atibaia.....	13
2.Parte Experimental.....	18
2.1.Reagentes e soluções.....	18
2.1.1.Tampões	18
2.1.2.Soluções estoque de metais	18
2.1.3.Ácidos.....	19
2.1.4.Outros reagentes.....	19
2.2.Equipamentos e acessórios	19
2.3.Amostragem	21
2.4.Métodos.....	21
2.4.1.Determinação de pH, oxigênio dissolvido e condutividade.....	21
2.4.2.Determinação da concentração de sólidos suspensos	21
2.4.3.Filtração de amostras.....	22
2.4.4.Determinação de carbono orgânico	22
2.4.5.Determinação da concentração basal de cobre e cádmio nas amostras do Rio Atibaia	22
2.4.6.Determinação de cobre total	23
2.4.7.Determinação de cádmio total	23

2.4.8. Investigação sobre a contaminação por carbono orgânico durante a filtração com membranas.....	25
2.4.9. Investigação da contribuição de PIPES, HEPES, BES e MES na complexação de cobre	26
2.4.10. Exercício de intercalibração: determinação de cobre (Cu), cádmio (Cd) e chumbo (Pb) em amostra de concentração conhecida	26
2.4.11. Titulação potenciométrica de amostras do Rio Atibaia	26
2.4.12. Titulação voltamétrica de amostras do Rio Atibaia	28
3. Resultados e discussões	29
3.1. Investigação sobre a contaminação por carbono orgânico durante a filtração com membranas	29
3.2. Contribuição de PIPES, HEPES, BES e MES na complexação de cobre	31
3.3. Exercício de intercalibração	34
3.4. Complexação e adsorção de cobre em amostras do Rio Atibaia	35
3.5. Titulação voltamétrica de amostra do Rio Atibaia.....	46
4. Conclusões.....	51
5. Referências bibliográficas	53

Lista de abreviaturas e símbolos

Kp'- Coeficiente de partição condicional entre o metal na fase aquosa e a fase particulada

χ - Coeficiente de troca H/M(aq)

K - Constante de formação do metalocomplexo

K'- Constante de formação condicional do metalocomplexo

Lt - Concentração total de ligantes

CC - Capacidade de complexação

CEPAGRI - Centro de Estudos e Pesquisa em Agricultura

CETESB - Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental

CONAMA - Conselho Nacional do Meio Ambiente

DPASV - Voltametria de redissolução anódica com pulso diferencial (do inglês Diferencial Pulse Anodic Stripping Voltametry)

EAA - Espectrofotometria de absorção atômica

EIS - Eletrodo sensível a íons

FEAGRI - Faculdade de Engenharia Agrícola

FQ - Diminuição de fluorescência (do inglês Fluorescence Quenching)

IQA - Índice de Qualidade de águas

IT - Índice de Toxicidade

Lista de tabelas

TABELA 1 - Estimativa do aporte e remoção de carga orgânica (dados desagregados) na bacia do Rio Piracicaba.....	15
TABELA 2 - Parâmetros operacionais utilizados nas determinações de cobre total por EAA com forno de grafite	23
TABELA 3 - Programa de aquecimento para o forno de grafite na quantificação de cobre total.....	24
TABELA 4 - Parâmetros operacionais utilizados nas determinações de cádmio total por EAA com forno de grafite.....	24
TABELA 5 - Programa de aquecimento para o forno de grafite na quantificação de cádmio total	25
TABELA 6 - Parâmetros utilizados no exercício de intercalibração para a determinação de metais por DPASV.....	27
TABELA 7 - Parâmetros utilizados durante a titulação voltamétrica de amostra do Rio Atibaia	28
TABELA 8 - Tipos de membranas utilizadas na investigação da contaminação por carbono orgânico	30
TABELA 9 - Valores obtidos no exercício de intercalibração	35
TABELA 10 - Constantes de formação condicional dos metalo-complexos e concentrações dos ligantes de amostras do Rio Atibaia filtradas e não filtradas.....	41
TABELA 11 - Alguns parâmetros físico-químicos de amostras do Rio Atibaia filtradas (F) e não filtradas (NF)	42
TABELA 12 - Resultados obtidos pela titulação voltamétrica de amostra do Rio Atibaia	47
TABELA 13 - Valores de constantes de formação condicional (K') e capacidade de complexação (Lt) de cobre para algumas matrizes naturais	48

Lista de figuras

FIGURA 1 - Representação esquemática da distribuição de um metal em sistema aquático.....	2
FIGURA 2 - Representação esquemática dos processos de difusão facilitada e direta	3
FIGURA 3 - Mapa da primeira zona hidrográfica do Estado de São Paulo. CETESB (1994).....	14
FIGURA 4 - Pontos de coleta do programa de monitoramento da CETESB (1994).....	17
FIGURA 5 - Concentração de carbono orgânico lixiviado durante a filtração com alguns tipos de membrana.....	30
FIGURA 6 - Variação da concentração de íons Cu^{2+} em função da concentração de cobre total em pH 7,00 na presença dos tampões PIPES, HEPES, BES e MES.....	32
FIGURA 7 - Variação da concentração de íons Cu^{2+} em função da concentração de cobre total em pH 7,00 e 6,80.....	33
FIGURA 8 - Variação da concentração de íons Cu^{2+} em função da concentração de cobre total em pH 6,80 na presença de PIPES.....	34
FIGURA 9 - Variação da concentração de cobre iônico em função da concentração de cobre total durante a titulação de uma amostra do Rio Atibaia.....	36
FIGURA 10 - Gráfico representativo do modelo de van den Berg e Kramer com um sítio de ligação.....	37
FIGURA 11 - Gráfico representativo do modelo de van den Berg e Kramer com dois sítios de ligação	38

FIGURA 12 - Gráfico representativo do modelo de Scatchard com um sítio de ligação	39
FIGURA 13 - Gráfico representativo do modelo de Scatchard com dois sítios de ligação.....	39
FIGURA 14 - Representação da capacidade de complexação cobre (medida potenciométrica) em função da concentração de carbono orgânico das amostras do Rio Atibaia.....	43
FIGURA 15 - Representação da capacidade de complexação de cobre (medida potenciométrica) em função da concentração de sólidos suspensos das amostras do Rio Atibaia	44
FIGURA 16 - Precipitação pluviométrica durante o período de outubro a dezembro de 1995. Posto meteorológico da FEAGRI - UNICAMP.....	44
FIGURA 17 - Precipitação pluviométrica durante o período de janeiro a março de 1996. Posto meteorológico da FEAGRI - UNICAMP.....	45
FIGURA 18 - Precipitação pluviométrica durante o período de abril a junho de 1996. Posto meteorológico da FEAGRI - UNICAMP.....	45
FIGURA 19 - Precipitação pluviométrica durante o período de julho a setembro de 1996. Posto meteorológico da FEAGRI - UNICAMP.....	46
FIGURA 20 - Voltamogramas obtidos na titulação de amostra do Rio Atibaia com cádmio	49
FIGURA 21 -Método gráfico para a aproximação da capacidade de complexação por titulação voltamétrica	50

RESUMO

COMPETIÇÃO ENTRE OS PROCESSOS DE COMPLEXAÇÃO E ADSORÇÃO DOS ÍONS Cu^{2+} E Cd^{2+} NO RIO ATIBAIA

Autor: Soraya Teixeira Silva

Orientador: Wilson de Figueiredo Jardim

Quando um metal aporta em um sistema aquático, o mesmo pode interagir com uma grande variedade de ligantes e partículas por meio de diversos processos, influenciando sua biodisponibilidade e, conseqüentemente, sua toxicidade. Este trabalho aborda os processos de adsorção e complexação de metais, avaliando a sua competição. Amostras do Rio Atibaia, coletadas em dois pontos, filtradas e não filtradas, foram tituladas com íons Cu^{2+} e Cd^{2+} (de 1×10^{-7} a $1 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$) utilizando técnicas de potenciometria (eletrodos sensíveis) e da voltametria (DPASV). As titulações foram realizadas em pH tamponado 6,80 (PIPES $7,5 \text{ mmol.L}^{-1}$) e força iônica constante ($0,1 \text{ mol.L}^{-1}$) ajustada com NaNO_3 . Os valores obtidos para as constantes de formação condicional (K') dos metalo-complexos e da capacidade de complexação sugerem que os processos de adsorção e complexação competem entre si, mas que a complexação é o mecanismo predominante. Quando a capacidade de complexação é avaliada em relação à concentração de carbono orgânico e de sólidos suspensos, nenhuma correlação entre estes parâmetros é observada. O modelo dois sítios de ligação foi o mais adequado para modelar o sistema. Valores de capacidade de complexação (concentração total de sítios ligantes) de 2×10^{-6} a $1 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ e constantes de formação de 2×10^7 a $2 \times 10^8 (K_1')$ e de 4×10^5 a $2 \times 10^6 (K_2')$ foram encontrados.

ABSTRACT

COMPETITION BETWEEN COMPLEXATION AND ADSORPTION PROCESSES OF Cu^{2+} AND Cd^{2+} IONS OF THE ATIBAIA RIVER

Author: Soraya Teixeira Silva

Supervisor: Wilson de Figueiredo Jardim

When a metal reaches the aquatic system it can interact with a variety of ligands and particles via many processes which affect its bioavailability and toxicity. This work discusses the two most important processes, metal complexation and adsorption, and their possible competition. Filtered and unfiltered Atibaia River samples collected at two different sites were titrated with Cu^{2+} and Cd^{2+} ions (1×10^{-7} to $1 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$) using potentiometric (EIS) and voltametric (DPASV) techniques in buffered (pH 6.80) using PIPES (7.5 mol L^{-1}) and ionic strength adjusted with NaNO_3 to 0.1 mol L^{-1} . The conditional stability constants and complexation capacity values obtained suggest that competition between complexation and adsorption processes exists, but the complexation is the predominant mechanism. No clear correlation between complexation capacity and particulate matter concentration as well as complexation capacity and organic carbon concentration was observed. The two-ligand model was appropriated to model this system. Complexation capacity values in the concentration ranges 2×10^{-6} to $1 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ and conditional constants in a range 2×10^7 to 2×10^8 (K_1') and 4×10^5 to 2×10^6 (K_2') were obtained.

Capítulo I

Introdução

1. Introdução

Os metais pesados têm um importante papel ambiental principalmente devido ao seu caráter de não degradabilidade. Isto significa que estes elementos entram em ciclos ecobiológicos globais nos quais as águas são os principais vetores de distribuição.

Alguns metais, como ferro e cobre, embora essenciais, podem ser tóxicos em altas concentrações (Xue e Sigg, 1993). Contudo, para avaliar o verdadeiro impacto de um metal é necessário levar em conta sua especiação, ou seja, é necessário saber de que forma este se encontra no ambiente pois seus efeitos tóxicos são extremamente dependentes deste aspecto.

A especiação de um metal é definida como a determinação das concentrações de suas diferentes formas físico-químicas encontradas em um sistema (Florence et alli, 1992). Isto pode incluir material particulado, formas dissolvidas como espécies iônicas, complexos orgânicos e inorgânicos, espécies adsorvidas em uma grande variedade de partículas, incluindo organismos vivos e não vivos (FIG. 1). Todas estas espécies podem coexistir em um sistema e estar, ou não, em equilíbrio.

A porção biodisponível da concentração de um metal, definida como a fração que está disponível para ser assimilada por seres vivos (Paulsen e Amy, 1993), é extremamente dependente das formas físico-químicas entre as quais o metal está distribuído. Desta forma, a concentração total de um metal em um sistema aquático fornece pouca informação sobre sua biodisponibilidade e consequentemente sobre sua toxicidade (Allen e Hansen, 1996).

Diversos autores apontam para o fato de que a toxicidade de metais está relacionada com sua fração iônica e não com a concentração total (Florence, 1986; Zhang e Florence, 1987; Xue e Sigg, 1993 Verweij et alli, 1992; Florence e Batley, 1977; Morrison e Wei, 1991; Tubbing et alli, 1994). Allen e

Hansen (1996) relatam que as formas mais tóxicas de cobre são Cu^{2+} e CuOH^+ , mas que $[\text{Cu}_2(\text{OH})_2]^{2+}$ pode ser tóxica em alguns casos.

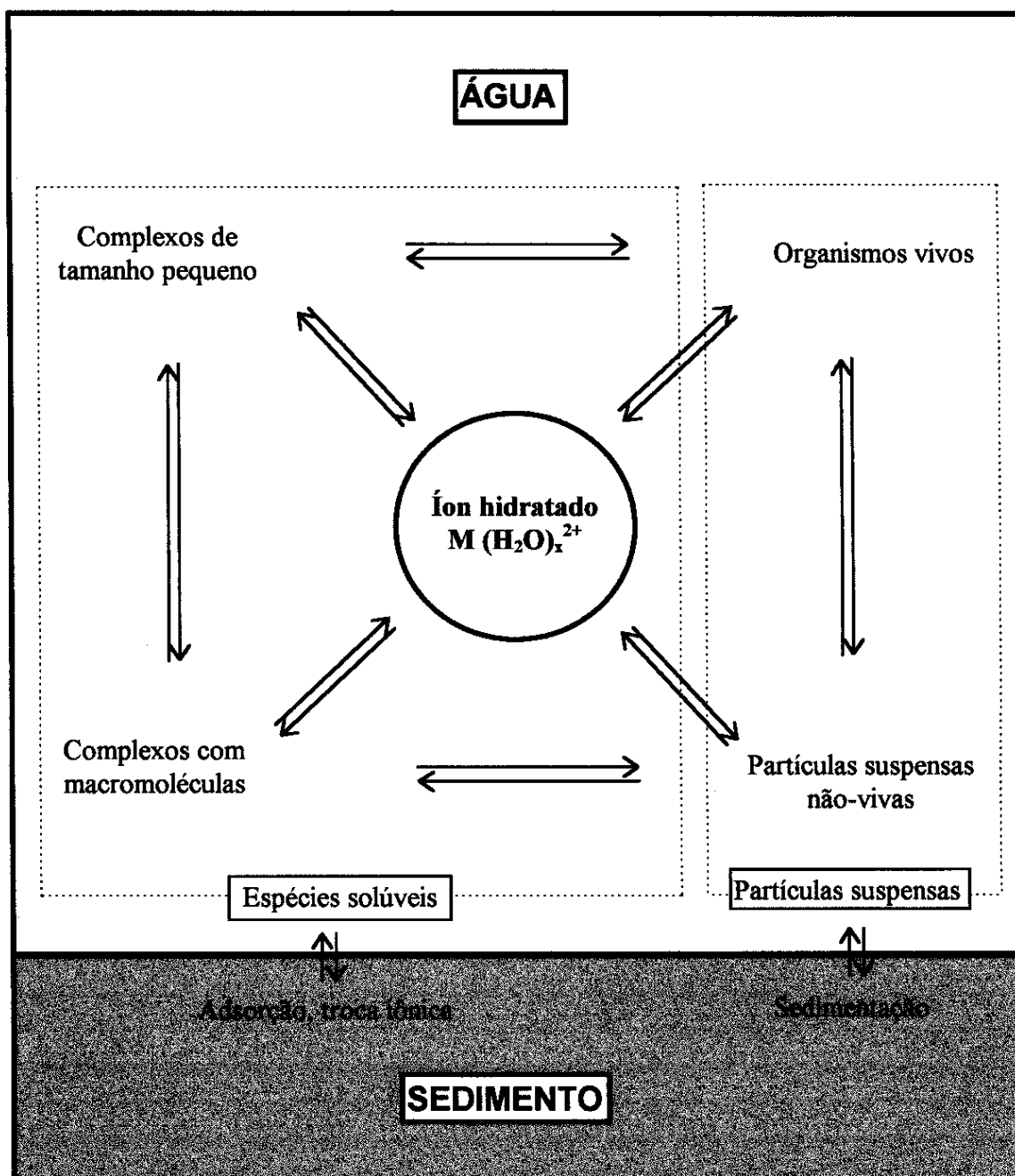


FIGURA 1 - Representação esquemática da distribuição de um metal em sistema aquático.

A biodisponibilidade de metais está relacionada com a fração do metal que pode ser transportada através da membrana celular dos organismos. Acredita-se que íons metálicos hidrofílicos são transportados através da difusão facilitada (transporte ativo). Uma molécula receptora (uma proteína, por exemplo) capta um íon metálico fora da célula formando um complexo metal-receptor (FIG. 2). Este complexo se difunde através da membrana e introduz o metal no interior da célula, onde é capturado, talvez por reação com um tiol (Florence et alli, 1992). O receptor (R) difunde-se, então, de volta para a superfície da membrana para se ligar a outro íon metálico.

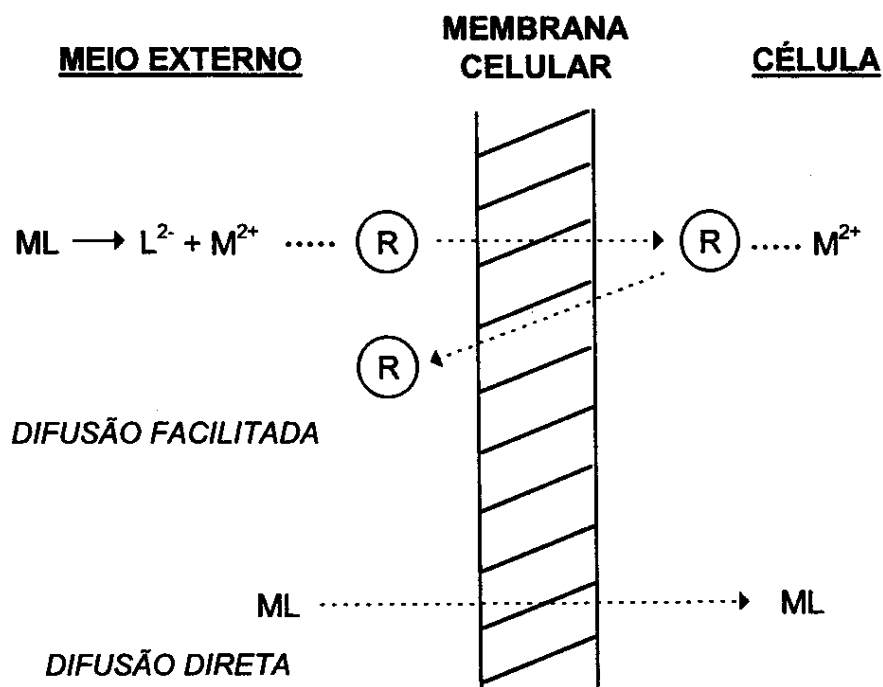


FIGURA 2 - Representação esquemática dos processos de difusão facilitada e direta.

Alternativamente, um complexo metálico lipossolúvel pode difundir-se através da membrana rapidamente. Segundo Florence et alli (1992) a difusão direta (transporte passivo) difere basicamente da difusão facilitada, não apenas

pela rapidez do processo mas também pelo fato de que o ligante também é transportado para o interior da célula.

Apesar da fração do metal em solução que pode ser transportada através da membrana referir-se ao metal biodisponível, este conceito é freqüentemente confundido com o de fração tóxica. Quando o metal atravessa a membrana celular e passa para o interior da célula pode combinar-se com organelas celulares, participando das atividades metabólicas da célula. No entanto, quando esta concentração atinge níveis que não são mais tolerados pela célula, seus efeitos tóxicos começam a ser observados. Entre os mecanismos de toxicidade de metais os mais relevantes são, certamente, a inativação química de enzimas e a ação como antimetabólitos agindo pela precipitação ou complexação com metabólitos essenciais (Föstner, 1995).

Do ponto de vista ambiental o primeiro e mais importante processo que ocorre após o aporte de um metal num sistema aquático é exatamente o da partição do íon entre a fase aquosa e a particulada. A complexação e adsorção deste metal, que são governados principalmente pela presença de material particulado e dissolvido, influenciam tanto na biodisponibilidade como na eventual toxicidade à biota deste sistema (González-Davila, 1995). A maioria dos trabalhos encontrados na literatura, entretanto, aborda este problema como se estes mecanismos não fossem competitivos na natureza. Quase na totalidade dos artigos as amostras foram filtradas antes da análise, desagregando a influência do material particulado. Por outro lado é importante lembrar que as definições envolvendo material particulado e dissolvido estão relacionados com o tamanho de partícula, sendo, portanto, uma definição operacional.

A influência do material particulado se deve principalmente ao processo de adsorção de metais relacionado com os diversos tipos de partículas em suspensão. Contudo, os conhecimentos atuais sobre a química de superfície provêm principalmente de estudos de equilíbrio de adsorção de metais em sistemas modelos (Dzombak e Morel, 1987; Sung, 1995). Isto torna relativamente limitadas as previsões de comportamento de um metal em sistemas aquáticos naturais (Honeyman e Santschi, 1988), devido à alta

complexidade destes. Laxen (1985), por exemplo, verificou que os coeficientes de partição condicional obtidos com óxido de ferro cristalino e amorfo diferiam tipicamente em 40 vezes um do outro. Em ambientes naturais é difícil saber sob qual forma estes óxidos se encontram.

As formas de sorção comumente encontradas em estudos ambientais são a sorção física, química e a de troca iônica (O'Neill, 1985). A absorção, processo difusional na qual uma espécie química aquosa passa para o interior da estrutura de uma fase sólida, é um processo que frequentemente acontece com microrganismos (Kasan, 1993).

A adsorção física ocorre quando uma espécie é adsorvida na superfície externa de uma partícula sólida, através de interações fracas do tipo íon-dipolo ou dipolo-dipolo, também chamadas de forças de van der Waals. Neste tipo de interação não há um arranjo molecular tridimensional, ocorrendo, principalmente, na adsorção de metais por silicatos e matéria orgânica (Nakshina, 1985).

A adsorção química caracteriza-se pela associação química direta entre íons ou moléculas em solução ou fase sólida, por exemplo, entre óxidos metálicos e sulfetos (Gargioni, 1991).

Na troca iônica, metais em solução passam para a fase sólida substituindo íons que estava compensando cargas positivas ou negativas da estrutura mineral. Este mecanismo é característico de argilominerais.

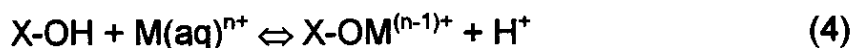
Das hipóteses propostas para descrever e interpretar a adsorção de íons metálicos em superfícies sólidas a que mais contribui para o conhecimento atual é a teoria da adsorção na superfície de óxidos metálicos hidratados, chamado modelo de complexação de superfície (do inglês, Surface Complexation Model - SCM). Este modelo foi desenvolvido a partir do estudo de compostos tais como FeOOH (goetita), Fe_2O_3 (hematita), Al_2O_3 (alumina) e vários tipos de silicatos. O modelo assume que a superfície do óxido (X-O) funciona como um ácido de Lewis que pode receber um par de elétrons da água (Stumm, 1995).



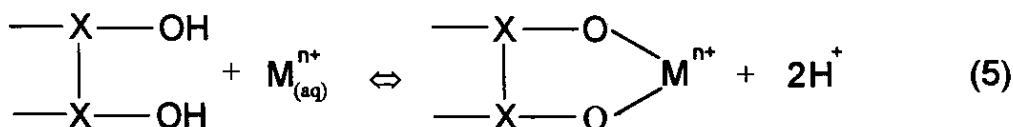
O óxido hidratado, representado por X-OH, comporta-se como ácido ou base fraca diante de variações de pH do sistema.



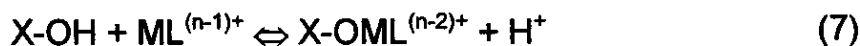
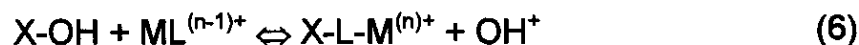
O metal presente na coluna d'água pode interagir com a superfície hidratada, por complexação:



ou por quelatação :

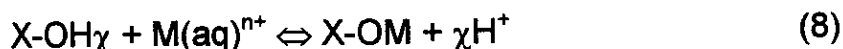


Na presença de ligantes, a adsorção na superfície pode ser coordenada pelo ligante multidentado (equação 6) ou pelo metal (equação 7):



A adsorção do íon metálico é prevista por este modelo através de fatores específicos do adsorvente tais como a densidade dos sítios de adsorção e acidez; ou do adsorbato, através da constante de dissociação entre o metal e os sítios de superfície (Gschwend e Wu, 1985). A presença de agentes complexantes, a força iônica do meio e a competição entre os solutos pelos sítios de ligação são fatores que podem afetar a adsorção e também são previstos no modelo.

A reação global representando a passagem do íon metálico da fase aquosa para a fase sólida é a seguinte:



cujo coeficiente de partição condicional (K_p') é:

$$K_p' = [\text{X-OM}] \cdot \{\text{H}^+\}_\chi / [\text{X-OH}] \cdot [\text{M(aq)}] \quad (9)$$

onde $[\text{X-OM}]$ corresponde à soma dos sítios ocupados pelo metal, $[\text{X-OH}]$ representa a concentração total dos sítios livres, χ o coeficiente de troca H/M(aq) e $[\text{M(aq)}]$ é a concentração do metal em solução.

Os parâmetros χ e K_p' são empíricos e variam com o pH, força iônica, tipo e concentração do adsorvente (Honeyman e Sanstchi, 1988).

Embora o modelo SCM tenha alcançado um grande êxito como ferramenta no entendimento das interações básicas adsorção/dessorção, apresenta algumas limitações, como, por exemplo, a desconsideração da heterogeneidade de sítios do sistema natural e o efeito não somatório da sorção em múltiplos adsorventes.

As águas naturais possuem também uma larga variedade de substâncias capazes de formar complexos com metais dissolvidos que podem

ser de origem orgânica ou inorgânica (Neubecker e Allen, 1983). Um metal M^{n+} pode complexar com um ligante L^{m-} formando um complexo $ML^{(n-m)}$ representado pela equação 10:



Sendo $[M^{n+}]$ a concentração de metal livre e $[L^{m-}]$ a concentração de ligante livre podemos representar a constante de formação da reação por:

$$K = \frac{[ML^{(n-m)}]}{[M^{n+}][L^{m-}]} \quad (11)$$

Em um sistema aquático a concentração do metal total pode ser representada pela equação:

$$C_{Mt} = [M^{n+}] + \sum [M(in)] + \sum [M(or)] \quad (12)$$

onde $\sum [M(or)]$ e $\sum [M(in)]$ representam a concentração de complexos orgânicos e inorgânicos do metal, respectivamente.

Desta forma apenas uma fração do metal, definida por $\alpha_M = [M^{n+}]/[C_{Mt}]$ (equação 13), encontra-se disponível para complexar com o ligante L^{m-} .

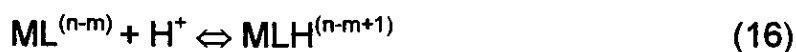
Analogamente, a concentração de ligante total no meio pode ser representada pela equação 14, e a fração do ligante que está disponível para complexar com o metal pela equação 15.

$$C_{Lt} = [L^{m-}] + \sum [H_i L] + \sum [N_i L] \quad (14)$$

$$\alpha_L = [L^n]/[C_{Lt}] \quad (15)$$

onde $\sum [H_iL]$ e $\sum [N_iL]$ referem-se à concentração de ligante complexado com próton e outros cátions, respectivamente.

O complexo $ML^{(n-m)}$ formado também pode sofrer reação concorrente sendo a formação de complexos protonados um exemplo deste tipo de interação (equação 16).



A constante de formação para este tipo de reação pode ser definida como:

$$K_{ML}^H = [MLH]/[ML][H] \quad (17)$$

O valor da constante de formação (K) definido para a formação do complexo $ML^{(n-m)}$ não leva em consideração interações que possam existir entre o metal e outros ânions diferentes de L^m , entre o ligante e outros cátions que não o metal M^{n+} , nem parâmetros como o pH e a força iônica. Assim, é necessário definir uma constante de formação condicional (K') que leva em consideração estes efeitos e cuja relação com a constante termodinâmica pode ser representada por:

$$K' = \frac{K \cdot \alpha_L \cdot \alpha_M}{\alpha_{ML}} \quad (18)$$

Mais uma vez é importante lembrar que, em ambientes naturais, os processos de complexação e adsorção não se apresentam separados, mas de forma concorrente, competindo entre si, apesar de uma grande quantidade de publicações tratá-los de maneira independente.

Alguns metais têm sido utilizados na investigação dos processos que ocorrem naturalmente, sendo o cobre o mais comumente citado na literatura. Isto se deve, em parte, por este metal possuir grande afinidade por matéria orgânica e pelo material particulado, além de ser encontrado em concentrações basais relativamente altas frente a outros metais traços. A concentração de cobre em águas superficiais é, normalmente, menor do que $20 \mu\text{g L}^{-1}$. As fontes de cobre para o meio ambiente incluem corrosão de tubulações de latão por águas ácidas, efluentes de estações de tratamento de esgoto, o uso de compostos de cobre como algicidas aquáticos, escoamento superficial e contaminação da água subterrânea a partir de usos agrícolas do cobre como fungicida e pesticida, e precipitação atmosférica de fontes industriais. As principais fontes industriais incluem a mineração, fundição e refinação, o que constituem atividades comuns na área da bacia do Rio Atibaia (CETESB, 1994).

Para o homem, a ingestão de doses excessivamente altas pode acarretar irritação e corrosão da mucosa, danos capilares generalizados, problemas hepáticos e renais e danos ao sistema nervoso central seguida de depressão sendo, entretanto, a intoxicação por cobre muito rara. A presença de cobre no sistema de abastecimento de água, embora não constitua um perigo para a saúde, pode interferir com os usos domésticos.

Já o cádmio apresenta pouca afinidade por matéria orgânica e afinidade seletiva pelo material particulado quando comparado ao cobre. Pode ser liberado para o ambiente através de combustíveis fósseis e também é utilizado na produção de pigmentos, soldas, equipamentos eletrônicos, lubrificantes, acessórios fotográficos, praguicidas, etc. É um metal de elevado potencial tóxico, que se acumula em organismos aquáticos, possibilitando, desta forma, sua entrada na cadeia alimentar.

O cádmio pode ser o responsável por vários processos patológicos no homem, incluindo disfunção renal, hipertensão, arteriosclerose, inibição no crescimento, doenças crônicas em idosos e câncer.

Frente ao exposto, o presente trabalho procurou abordar os seguintes aspectos:

a) avaliar os teores basais de cobre e cádmio nos pontos AT2605 e AT2065 no Rio Atibaia;

b) avaliar o papel da matéria orgânica dissolvida na capacidade de complexação destes metais;

c) avaliar o papel do material particulado na partição destes metais entre a fase sólida e aquosa e

d) comparar os processos de adsorção e complexação dos íons Cu^{2+} e Cd^{2+} em termos competitivos.

1.1 Métodos analíticos empregados na determinação da capacidade de complexação de águas naturais

O entendimento dos processos que ocorrem entre o íon metálico, a fase aquosa e a particulada, sua descrição e quantificação analítica através da determinação de constantes de partição e capacidade de complexação são uma importante ferramenta na compreensão da mobilidade e da ecotoxicologia do metal.

A capacidade de complexação, um importante parâmetro de qualidade de águas, é definida como a concentração de íon metálico que pode ser adicionada a um corpo aquático sem que a espécie iônica seja predominante (Florence et alli, 1992). Diversas técnicas analíticas têm sido utilizadas em sua determinação e, embora no caso de amostras não filtradas o termo "capacidade de complexação" perca um pouco de adequação, ele ainda pode ser utilizado,

uma vez que já foi incorporado na rotina como uma definição puramente operacional.

As técnicas são empregadas isoladas ou, como em muitos casos, combinadas visando a obtenção de resultados confiáveis, com limites de detecção mais baixos. Incluem bioensaios, resinas trocadoras de íons, solubilização, amperometria, fluorescência, diálise e voltametria (Florence, 1983; Jardim e Allen, 1984; Neubecker e Allen, 1983).

A técnica da solubilização é pouco utilizada e já na década de 70 foi duramente criticada (Campbell et alli, 1977) por requerer um pH (10) diferente do natural da maioria de corpos aquáticos. Além disso, é insensível a variações de ligantes biogênicos fracos e, ainda, alguns ligantes orgânicos podem ser adsorvidos na superfície do complexo $\text{Cu}(\text{OH})_2$ formado.

Os métodos de bioensaios têm o atrativo de possuir alta sensibilidade frente ao metal iônico e produzir dados diretamente passíveis de interpretação biológica. Contudo, outras substâncias podem exibir efeito tóxico aos organismos limitando a utilização de amostras com composições químicas variadas. As necessidades nutricionais dos organismos limitam os tipos de amostras que podem ser avaliadas e o tempo de análise pode ser prolongado, pois sua taxa metabólica deve ser monitorada.

A matéria orgânica presente em ambientes aquáticos é constituída, principalmente, de substâncias húmicas. A fluorescência natural destas substâncias é reduzida pela complexação com alguns íons como Cu^{2+} . Assim, a técnica de fluorescência pode também ser empregada na determinação da capacidade de complexação (Ryan e Weber, 1982).

A potenciometria empregando eletrodos sensíveis a íons é uma técnica que permite a titulação da amostra com o íon metálico produzindo uma curva, que tratada com métodos matemáticos, fornece informações a respeito da concentração e quantidade de sítios de ligação além de sua constante de formação. Esta técnica se complementa à voltametria, mais utilizada, principalmente por possuir baixo limite de detecção, além de gerar um dado que

apresenta ótima correlação com a concentração de metal biodisponível (Buckley, 1994; Florence, 1986; Verweij et alli, 1992).

Neste trabalho a titulação potenciométrica com eletrodos seletivos a íons foi utilizada como técnica principal enquanto que a voltametria foi utilizada, em algumas amostras, como técnica auxiliar e apenas para comparar dos resultados.

1.2 A Bacia do Rio Atibaia

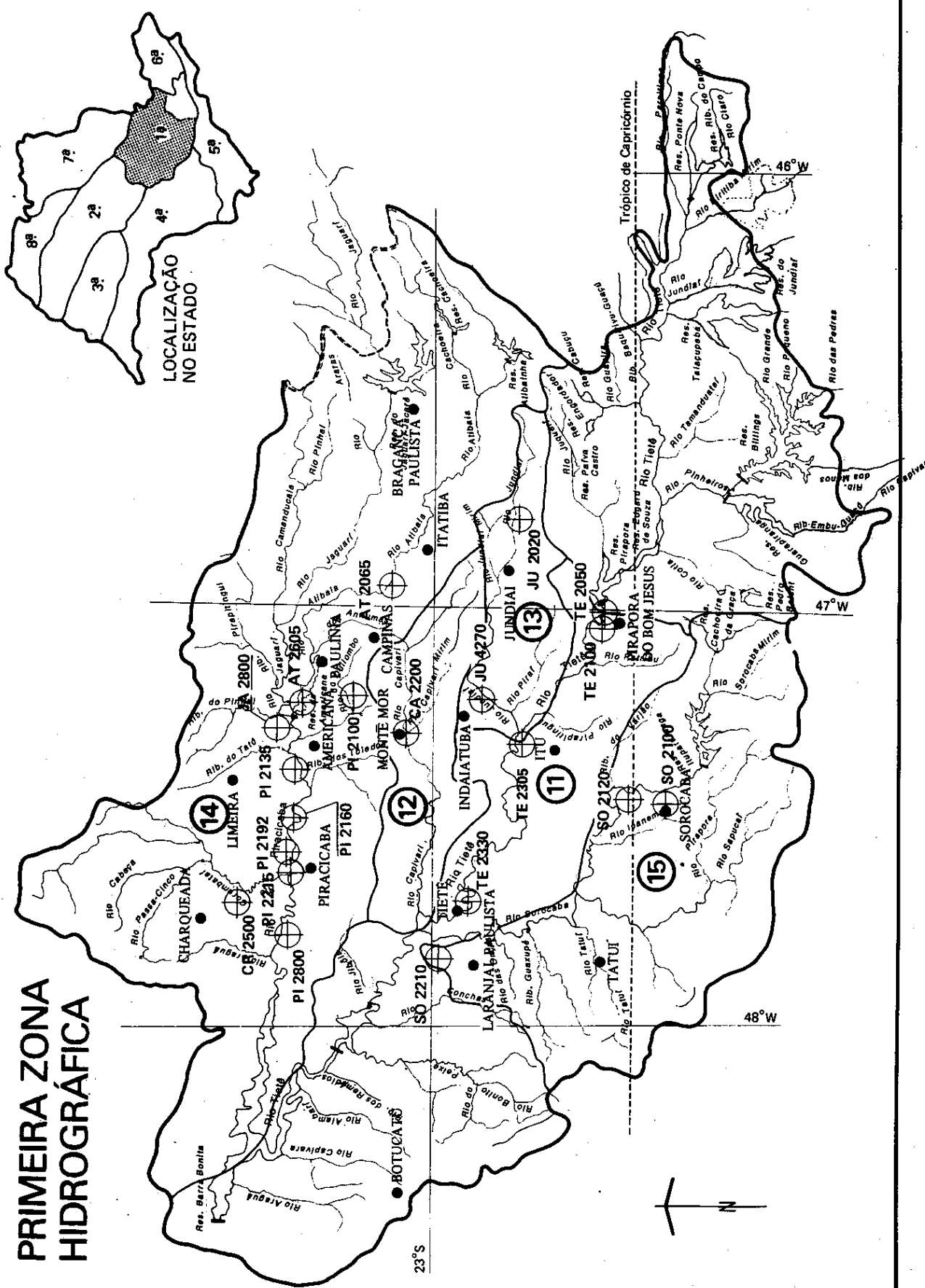
O Rio Atibaia, juntamente com o rio Jaguari, faz parte da bacia hidrográfica do Rio Piracicaba (FIG. 3). A bacia possui área de drenagem de 11.400 Km² sendo que 57% da área da bacia é coberta por pastagens para rebanho de corte e leite; agricultura, principalmente cana-de-açúcar e café, seguidos pela fruticultura (citrus) e milho; áreas urbanas densamente ocupadas, abrigando importante parque fabril do Estado. Abrange a área declarada, através de Decreto Estadual, como Área de Proteção Ambiental de Piracicaba (CETESB, 1994).

As águas da bacia do Rio Piracicaba são utilizadas:

- a) no abastecimento público de 40 municípios, sendo que 33 utilizam as águas superficiais, 4 de mananciais subterrâneos e 3 do sistema misto;
- b) para o abastecimento do parque industrial;
- c) na recepção de efluentes domésticos gerados por 40 municípios, sendo que 13 possuem algum tipo de tratamento e
- d) recepção de efluentes de cerca de 194 indústrias e irrigação de plantações. Papel e celulose, indústria alimentícia e do ramo sucro-alcooleiro, têxtil, curtume, metalúrgica, química e refinaria de petróleo (Paulínia) são as principais atividades industriais desenvolvidas.

[illegible]

LOCALIZAÇÃO
NO ESTADO



A classificação das águas interiores é feita com base na Resolução nº 20 do Conselho Nacional do Meio Ambiente - CONAMA, na qual são definidas nove classes, segundo os usos preponderantes a que as águas se destinam. Destas, quatro classes referem-se às águas interiores. A classe 2, na qual foram incluídas as águas do Rio Atibaia, abrange as águas destinadas a:

- a)abastecimento doméstico, após tratamento convencional;
- b)proteção das comunidades aquáticas;
- c)recreação de contato primário (esqui aquático, natação e mergulho);
- d)irrigação de hortaliças e plantas frutíferas;
- e)criação natural e/ou intensiva (aquicultura) de espécies destinadas à alimentação humana.

Ainda segundo o relatório de qualidade de águas interiores de 1993 (CETESB, 1994), a carga orgânica poluidora nesta bacia é alta, conforme mostra a TABELA 1.

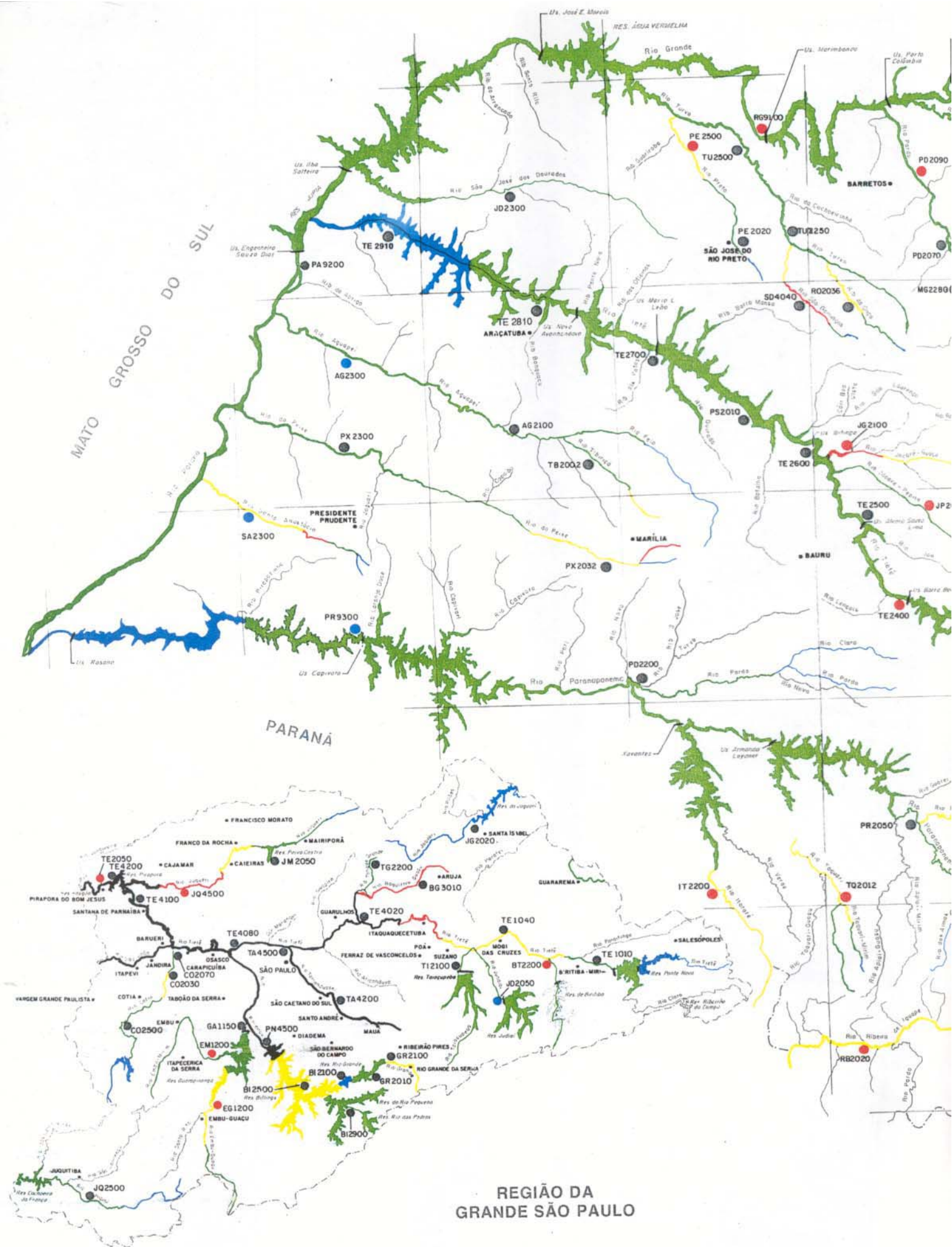
TABELA 1: Estimativa do aporte e remoção de carga orgânica (dados desagregados) na bacia do Piracicaba (CETESB, 1994).

TIPO DE FONTE	CARGA POTENCIAL tDBO ₅ /dia	CARGA REMANESCENTE tDBO ₅ /dia	% DE REMOÇÃO
MUNICÍPIOS	121,6	117,6	3,3
INDÚSTRIAS	158,0	41,7	73,6
IND. DO RAMO SUCRO- ALCOOLEIRO	952,2	0,0	100,0
TOTAL	1.231,8	159,3	87,1

Os pontos monitorados pela CETESB são, os pontos AT2065 e AT2605 na FIG. 4, cujas tendências, apontadas pelo órgão, são **piorar e indefinida**, respectivamente. Para o ponto AT2065, durante as 06 coletas realizadas pela CETESB no ano de 1993, a concentração de cobre dissolvido na água do Rio Atibaia atingiu o valor máximo estipulado pela resolução CONAMA 20 ($0,02 \text{ mg L}^{-1}$) pelo menos 01 vez (17%). Esta mesma frequência foi observada para o IT (índice de toxicidade). Para o cádmio, os valores permaneceram sempre abaixo do limite de $0,001 \text{ mg L}^{-1}$ nestes pontos de coleta.

No ponto AT2605 a situação é mais crítica. No ano de 1993, o índice de toxicidade apresentou resultado positivo em 04 das 06 amostras coletadas, o que representa 75% dos eventos. O metal cobre foi quantificado em 05 amostras, sendo que em um deles a concentração igualou o limite estipulado pela legislação.

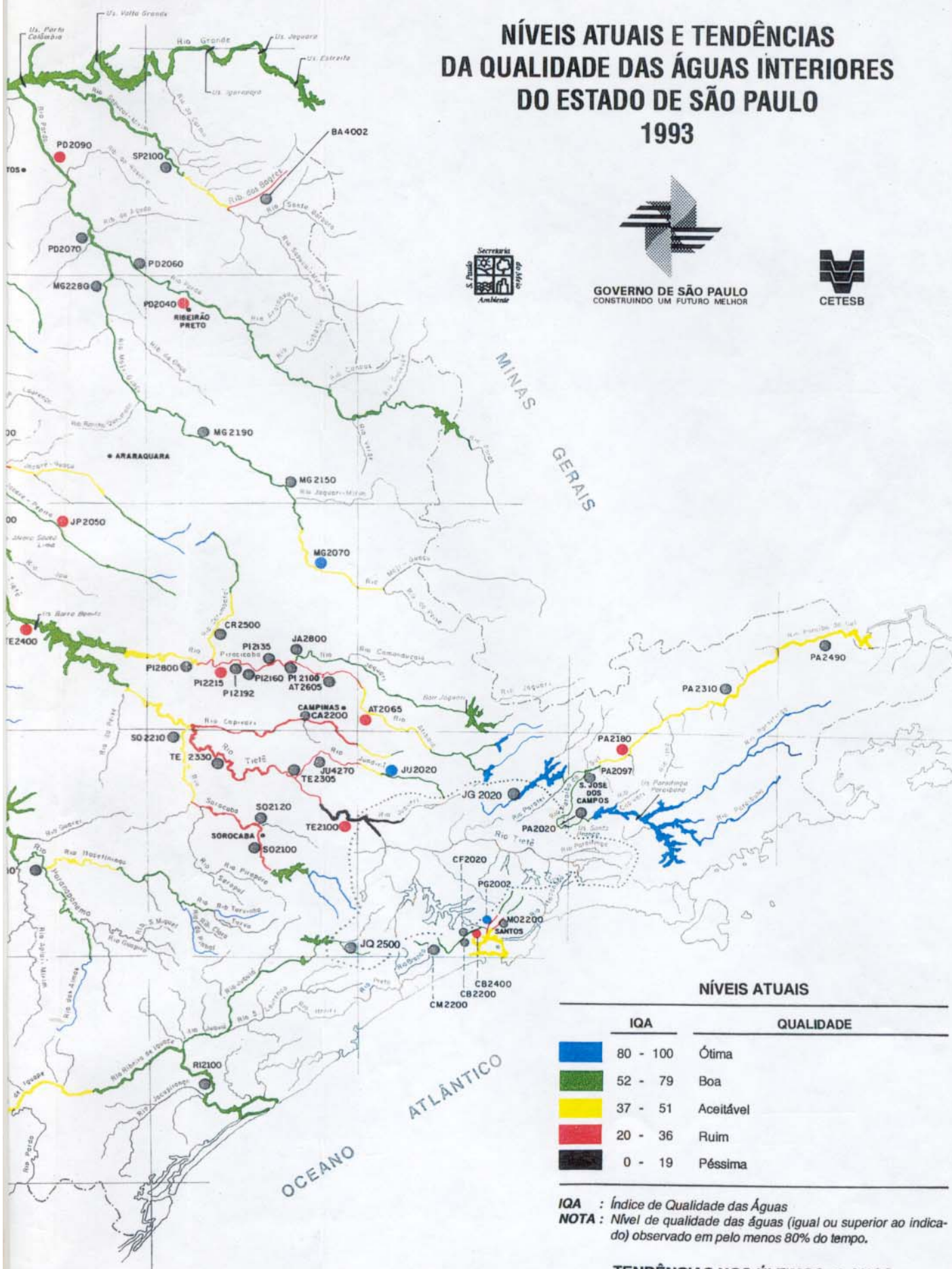
Entre os 40 municípios abastecidos pela bacia do Rio Piracicaba estão Americana, Atibaia, Cosmópolis, Itatiba, Paulínia, Piracicaba, Valinhos e Campinas, dos quais o Rio Atibaia supre 90% da demanda de água para o abastecimento público, constituindo, assim um rio de **importância estratégica** para a região. Também pode-se observar que a atividade industrial na área da bacia é grande, bem como a ação antrópica lançando uma carga de efluentes industriais e domésticos bastante elevada.



NÍVEIS ATUAIS E TENDÊNCIAS DA QUALIDADE DAS ÁGUAS INTERIORES DO ESTADO DE SÃO PAULO 1993



GOVERNO DE SÃO PAULO
CONSTRUINDO UM FUTURO MELHOR



NÍVEIS ATUAIS

IQA	QUALIDADE
80 - 100	Ótima
52 - 79	Boa
37 - 51	Aceitável
20 - 36	Ruim
0 - 19	Péssima

IQA : Índice de Qualidade das Águas

NOTA : Nível de qualidade das águas (igual ou superior ao indicado) observado em pelo menos 80% do tempo.

TENDÊNCIAS NOS ÚLTIMOS 10 ANOS

● MELHORAR ● INDEFINIDA ● PIORAR

Capítulo II

Parte experimental

2. Parte Experimental

2.1. Reagentes e soluções

2.1.1. Tampões

- Tampão PIPES

Utilizou-se piperazina N - N' ácido 2 - etanosulfônico, sal dissódico (Sigma, pKa = 6,80) na concentração de $7,5 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$.

- Tampão HEPES

Utilizou-se o ácido N-2- hidroxietilpiperazina -N'-2-etanosulfônico (Sigma, pKa = 7,5) na concentração de $7,5 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$.

- Tampão BES

Utilizou-se o sal sódico do ácido N,N - bis [2 - hidroxietil] - 2 - aminoetanosulfônico (Sigma, pKa = 7,1) na concentração de $7,5 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$.

- Tampão MES

Utilizou-se o ácido 2(N-morfolino) etanosulfônico (Sigma, pKa = 6,1) na concentração de $7,5 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$.

- Tampão acetato

Utilizou-se ácido acético glacial (Merck) e acetato de sódio (Fisher) para a preparação deste tampão na concentração de $0,20 \text{ mol L}^{-1}$ pH 4,64.

2.1.2 Soluções estoque de metais

- Cloreto de cádmio (CdCl_2), solução de referência Titrisol Merck, utilizado na concentração de $8,90 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ (1000 mg L^{-1} de cádmio).

- Solução de referência de chumbo Sigma, na concentração de $4,92 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ (1020 mg L^{-1})

- Sulfato de cobre ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) P.A. Química Moderna, utilizado na concentração de $9,60 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ e padronizada potenciometricamente com EDTA ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$) em meio tamponado com acetato (segundo Basset et alii, 1981).

2.1.3 Ácidos

- Ácido acético (H_3CCOOH) concentrado Aristar P.A.
- Ácido clorídrico (HCl) concentrado Nuclear P.A.
- Ácido nítrico (HNO_3) concentrado (Quimex) P.A.
- Ácido nítrico 1; 0,1 e $0,01 \text{ mol L}^{-1}$, preparados a partir do ácido concentrado.

2.1.4 Outros reagentes

- Solução estoque de nitrato de sódio (NaNO_3) Art Lab P.A., utilizado na concentração de 5 mol L^{-1} .
- Nitrato de potássio (KNO_3) Nuclear P.A.
- Mercúrio metálico (Hg^0) grau polarográfico (99,99999%) Carlo Erba.
- Mercúrio metálico (Hg^0) grau eletrônico (99,9999%) Aldrich .
- Mercúrio metálico (Hg^0) comercial.
- Zinco granulado (Zn^0 - 20 mesh) Nuclear.
- Cloreto de cromo (III) hexahidratado ($[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$).
- Hidróxido de sódio 1; 0,1 e $0,01 \text{ mol L}^{-1}$, preparados a partir de hidróxido de sódio P.A. Vetec.
- Sal dissódico do ácido etilenodiaminotetracético (EDTA) P.A. Cinética Química.

2.2. Equipamentos e acessórios

- Módulo de filtração de polissulfonato Cole-Parmer.

- Membranas filtrantes:

acetato de celulose, Schleicher & Schüll (0,45 μm).

nitrato de celulose, MFS (0,45 μm).

acetato de celulose, Zeiss/Sartorius (0,45 μm).

fibra de vidro, Whatman ($\approx 1,2$ μm).

mistura de ésteres, Millipore (0,22 μm).

mistura de ésteres, Millipore (0,45 μm).

- Polarógrafo modelo 394 e módulo de eletrodos modelo 303A EG&C - Princeton Applied Research, para a quantificação de cobre e cádmio.
- Microcomputador 486 DX4, para o gerenciamento do funcionamento do polarógrafo e do módulo de eletrodos.
- Potenciômetro Procyon modelo PHD-10.
- Potenciômetro perpHect LogR, Orion modelo 370.
- Eletrodo de vidro combinado Orion modelo PerpHect 9242
- Eletrodo de vidro combinado Analion
- Eletrodo sensível a íons Cu^{2+} , para a quantificação da atividade de íons cobre durante a titulação potenciométrica, modelo Orion 94-92
- Eletrodo de referência Ag/AgCl, dupla junção, modelo Orion 90-02.
- Espectrofotômetro Perkin-Elmer modelo 5000, para a determinação de concentração de cobre total nas amostras.
- Analisador de carbono orgânico Shimadzu modelo TOC 5000, para a quantificação de carbono orgânico.
- Potenciômetro de campo, marca Corning, para determinação de pH, temperatura, condutividade e oxigênio dissolvido.
- Câmara de fluxo laminar Labcongo, modelo 36125.
- Pipetador automático 0,5-5mL, Socorex.
- Pipetador automático 100-1000 μL , Eppendorf.
- Pipetador automático 5-40 μL , Finnpipette.
- Bomba de vácuo Primar.

2.3. Amostragem

As amostras foram coletadas nos mesmos pontos de coleta utilizados pela CETESB no programa de monitoramento contínuo. Os pontos são AT2605, localizado na rodovia Campinas-Cosmópolis, e AT2065, próximo à captação nº 3 de Campinas. Aqui serão denominados simplesmente de ponto 1 e 2, respectivamente e foram coletadas em dias e meses diferentes.

A coleta foi feita pela captação de aproximadamente 5 litros de água superficial. As amostras foram armazenadas em frascos de polietileno previamente limpos e deixados em contato com HNO₃ 10% (v/v) por aproximadamente 24 horas.

2.4. Métodos

2.4.1. Determinação de pH, oxigênio dissolvido e condutividade

A determinação de pH, oxigênio dissolvido e condutividade das amostras foi feita ainda em campo e após a coleta. O equipamento utilizado foi um medidor de campo marca Corning.

2.4.2. Determinação da concentração de sólidos suspensos

A determinação de sólidos suspensos foi realizada filtrando-se um volume de 150,00mL de amostra em membrana (diâmetro de poro 0,45 µm), previamente seca em estufa e pesada. Posteriormente a membrana foi seca em estufa por duas horas a 110-120 °C, resfriada em dessecador, até peso constante. O volume de amostra filtrado foi descartado devido a possibilidade de contaminação por constituintes das membranas filtrantes.

2.4.3. Filtração de amostras

As amostras destinadas à titulação ou determinação de carbono foram filtradas com o auxílio de um módulo de filtração de polissulfonato, previamente deixado em contato com HNO₃ 10% por 24 horas empregando membranas de mistura de ésteres (diâmetro de poro 0,45 µm). Inicialmente as membranas foram lavadas com 150 mL de HNO₃ 10% (v/v) e, em seguida, com 100 mL de água desionizada a fim de se evitar possíveis contaminações das amostras. Em seguida filtrou-se um pequeno volume de amostra, que foi descartado, para depois se filtrar o volume de amostra que seria realmente utilizado. Este procedimento foi desenvolvido devido a observação de contaminação das amostras por metais após a filtração.

2.4.4. Determinação de carbono orgânico

Para a quantificação de carbono orgânico utilizou-se o analisador marca Shimadzu, modelo TOC 5000 que emprega a técnica de oxidação catalítica a alta temperatura (HTCO). A determinação é feita com base na diferença entre a concentração de carbono total e a concentração de carbono inorgânico.

2.4.5. Determinação da concentração basal de cobre e cádmio nas amostras do Rio Atibaia

Para que se pudesse realizar as determinações de cobre e cádmio total por espectroscopia de absorção atômica foi necessária a pré-concentração das amostras do Rio Atibaia. De cada amostra, filtrada e não filtrada, foi tomado um volume de 100,0 mL, evaporando-se em um bécker por meio de uma chapa aquecedora na câmara de fluxo laminar. Esta alíquota foi reduzida a um volume

de 10,0 mL, levado, então, para a determinação de metal total por EAA conforme descrito a seguir.

2.4.6.Determinação de cobre total

Para a determinação da concentração de cobre total nas amostras filtradas e não filtradas utilizou-se um espectrofotômetro de absorção atômica (EAA) marca Perkin Elmer modelo 5000, técnica de forno de grafite com plataforma de L'vov. Os parâmetros utilizados estão descritos a seguir (TABELAS 2 e 3). Os teores de cobre basal encontrados nas amostras variaram de 0,01 a 0,4 $\mu\text{mol L}^{-1}$ e são mostrados na TABELA 11 (p. 42).

TABELA 2: Parâmetros operacionais utilizados nas determinações de cobre total por EAA com forno de grafite.

lâmpada	Cu (catodo oco)
corrente	15 mA
fenda	0,7 nm
gás de arraste	argônio comercial
comprimento de onda	324,8 nm
massa característica	8 pg
tempo de medida	3 s
volume de injeção	20 μL

2.4.7.Determinação de cádmio total

Para as determinações de cádmio total foi utilizado o mesmo equipamento que na quantificação de cobre total. Os parâmetros empregados estão listados nas TABELAS 4 e 5. Os teores de cádmio basal encontrados nas

amostras variaram de 0,01 a 0,03 $\mu\text{mol L}^{-1}$ e são mostrados na TABELA 11 (p. 42).

TABELA 3: Programa de aquecimento para o forno de grafite na quantificação de cobre total.

	Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)	Rampa (s)	Sustentação (s)
Secagem	130	10	20
Pirólise 1	500	5	20
Pirólise 2	1000	5	15
Atomização	2300	0	3
Limpeza	2650	1	4
Resfriamento	20	1	50

TABELA 4: Parâmetros operacionais utilizados nas determinações de cádmio total por EAA com forno de grafite.

lâmpada	Cd (catodo oco)
corrente	15 mA
fenda	0,7 nm
gás de arraste	argônio comercial
comprimento de onda	228,8 nm
massa característica	0,35 pg/0,0044 A-s
tempo de medida	4 s
volume de injeção	20 μL

TABELA 5: Programa de aquecimento para o forno de grafite na quantificação de cádmio total.

	Tempetratura (°C)	Rampa (s)	Sustentação (s)
Secagem	130	5	30
Pirólise 1	500	5	15
Pirólise 2	1000	1	30
Atomização	2300	0	3
Limpeza	2650	1	4
Resfriamento	20	1	50

2.4.8. Investigação sobre a contaminação por carbono orgânico durante a filtração com membranas

Para a investigação sobre a possível contaminação das amostras por carbono orgânico lixiviado durante a filtração foram empregadas membranas disponíveis no laboratório (acetato de celulose, nitrato de celulose, mistura de ésteres e de fibra de vidro), um módulo de filtração de polissulfonato (Cole-Parmer), bomba de vácuo e água destilada e desionizada (sistema Milli - QPLUS MILLIPORE).

As membranas foram lavadas sucessivamente com alíquotas de 20 mL de água que, em seguida, foram submetidas a quantificação de carbono orgânico. Com base nos resultados obtidos desenvolveu-se um procedimento visando evitar a contaminação. As membranas foram lavadas com 100 mL de água e, em seguida, uma alíquota de 20 mL a qual foi analisada quanto ao teor de carbono orgânico.

2.4.9. Investigação da contribuição dos tampões PIPES, HEPES, BES e MES na complexação de cobre.

Foi investigada a contribuição de alguns tampões na complexação de cobre a fim de verificar o mais adequado para a manutenção do pH durante a titulação das amostras.

Uma solução $7,5 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ de cada tampão foi titulada potenciométricamente (empregando eletrodo íon seletivo) com uma solução de referência de cobre ($9,60 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$) na faixa de 1×10^{-7} a $1 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$. A força iônica utilizada ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$) foi ajustada com NaNO_3 e o pH com soluções de HNO_3 ou NaOH 1,0; 0,1 e $0,10 \text{ mol L}^{-1}$.

Os tampões MES, BES e HEPES foram titulados em pH 7,00 enquanto que o tampão PIPES foi titulado em pH 7,00 e 6,80.

2.4.10. Exercício de intercalibração: determinação de cobre (Cu), cádmio (Cd) e chumbo (Pb) em amostra de concentração conhecida.

A análise de uma amostra de concentração conhecida de cobre, cádmio e chumbo, fez parte de um exercício de intercalibração. O teor destes metais na amostra foi determinado por vários laboratórios.

Optou-se pela técnica de voltametria de redissolução anódica com pulso diferencial (DPASV), método de adição de padrão, utilizando-se, para isto, soluções de referência (estoque) dos metais. Os parâmetros operacionais utilizados estão apresentados na TABELA 6.

2.4.11. Titulação potenciométrica de amostras do Rio Atibaia

As titulações foram realizadas com um potenciômetro Orion, modelo 370 e a técnica utilizada foi a potenciometria com eletrodo sensível a íons. O

eletrodo sensível a cobre possui uma membrana cristalina constituída de uma mistura de sulfeto de cobre (CuS) e de sulfeto de prata (Ag₂S). O íon prata deve estar presente para conduzir eletricidade porque íons divalentes não possuem mobilidade em cristais (Skoog et alli, 1992). A mudança do potencial obtido frente a um eletrodo de referência é função do deslocamento do equilíbrio do sulfeto de cobre da membrana, causado pela variação da atividade dos íons cobre em solução. Desta forma, é possível inferir uma concentração de cobre em solução por meio de uma curva analítica de calibração feita anteriormente.

Amostras filtradas e não filtradas foram tituladas adicionando-se, com pipetador automático, pequenos volumes (10 a 150 µL) de solução de referência de cobre à alíquotas das amostras (100 mL) já tamponadas (PIPES $7,5 \times 10^{-3}$ mol L⁻¹) e com força iônica ajustada (NaNO₃ 0,1 mol L⁻¹). O pH foi ajustado para 6,80 com adição de pequenos volumes soluções de HNO₃ ou NaOH 1; 0,1 e 0,01 mol L⁻¹. O tempo decorrido entre cada adição do titulante variou entre 10 e 30 minutos.

TABELA 6 : Parâmetros utilizados no exercício de intercalibração para determinação de metais por DPASV

Tempo de deposição	60 s
Tempo de equilíbrio	30 s
Potencial de deposição	Cu: -0,3; Cd e Pb: -0,8 V
Potencial final	Cu: +0,2; Cd e Pb: -0,35 V
Tamanho da gota	médio
Varredura	6,67 mV/s
Pulso	25 mV
Eletrólito suporte	NaNO ₃
Gás de purga	argônio

2.4.12. Titulação voltamétrica das amostras do Rio Atibaia

Nas titulações voltamétricas das amostras do Rio Atibaia o procedimento geral foi o seguinte: 10,00 mL da amostra com pH (6,80) e força iônica ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$) ajustados da mesma forma que nas titulações potenciométricas, foram transferidos para a cela voltamétrica. Após 15 minutos de deaeração com argônio um voltamograma foi feito. Uma alíquota de solução de referência (10 a 100 μL) do metal titulante foi adicionada e após 15 ou 20 minutos de estabilização (com agitação e borbulhamento de argônio), outro voltamograma foi feito. Este procedimento foi repetido a fim de cobrir toda a faixa de concentração estudada (1×10^{-7} a $1 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$). Os parâmetros utilizados estão mostrados na TABELA 7.

TABELA 7 : Parâmetros utilizados durante a titulação voltamétrica da amostra do Rio Atibaia

Tempo de deposição	90 s
Tempo de equilíbrio	30 s
Potencial de deposição	Cu: -0,3; Cd: -0,8 V
Potencial final	Cu: +0,2; Cd: -0,35 V
Tamanho da gota	médio
Varredura	6,67 mV/s
Pulso	25 mV
Gás de purga	argônio
Eletrólito suporte	KNO_3
pH	6,80

Capítulo III

Resultados e discussão

3. Resultados e discussão

3.1. Investigação sobre a contaminação de amostras por carbono orgânico durante a filtração com membranas

A filtração de amostras é uma etapa necessária na investigação da competição dos processos de complexação e adsorção de metais. Dentre os métodos convencionais, a filtração com membranas surge como um dos mais empregados.

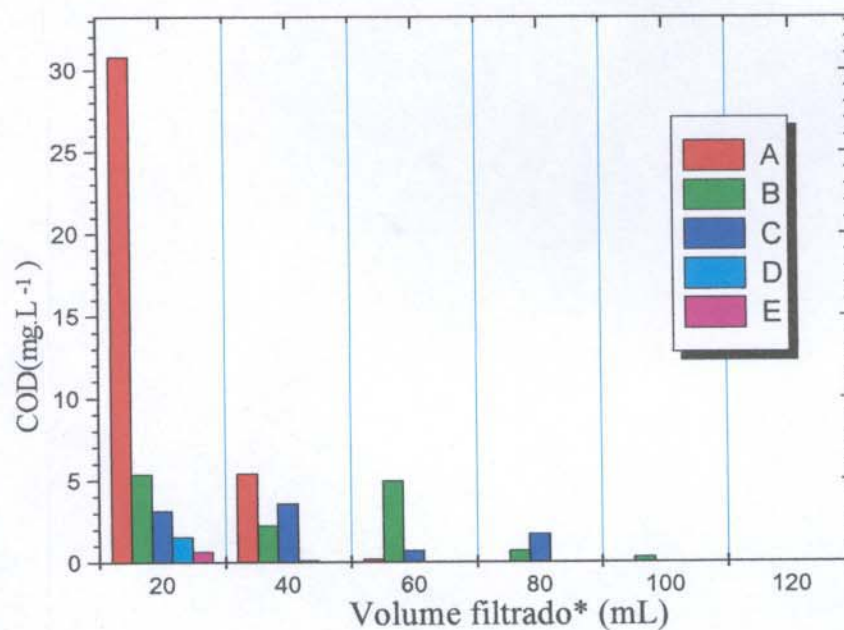
Vários tipos de membranas são encontradas comercialmente e é imprescindível que os constituintes do filtro não sejam lixiviados, contaminando a amostra. Nagata e Kirchman (1990) relatam contaminação por aminoácidos livres dissolvidos durante a filtração de cultura de protozoários.

A FIG. 5 representa o teor de carbono orgânico lixiviado durante a filtração de alíquotas de água em membranas encontradas comercialmente (TABELA 8). A água utilizada (sistema Milli QPLUS- MILLIPORE) apresentou teores de carbono orgânico abaixo do limite de detecção ($0,1 \text{ mg L}^{-1}$) do equipamento empregado (TOC 5000 Shimadzu).

A partir dos resultados mostrados podemos observar que foram encontrados teores de carbono orgânico de até 30 mg L^{-1} (membrana A, acetato de celulose, marca Schleicher & Schüll). Contudo, depois de lavar as membranas com 100 mL de água, e em seguida com uma nova alíquota de 20 mL, todas as membranas estudadas apresentaram um teor de carbono orgânico abaixo do limite de detecção do equipamento ($0,1 \text{ mg L}^{-1}$). Estes fatos indicaram que, neste caso, o procedimento mais adequado para a filtração das amostras, seria o de lavar as membranas com volumes de 100 a 200 mL de água, filtrar uma pequena porção de amostra, descartar, e em seguida filtrar o volume desejado.

TABELA 8: Tipos de membranas utilizadas na investigação da contaminação por carbono orgânico.

MEMBRANA	TIPO	DIÂMETRO DE PORO
A	acetato de celulose Schleicher & Schüll	0,45 μm
B	nitrato de celulose MFS	0,45 μm
C	acetato de celulose Zeiss/Sartorius	0,45 μm
D	fibra de vidro Whatman	$\sim 1,2 \mu\text{m}$
E	mistura de ésteres Millipore	0,22 μm



* Em alíquotas sucessivas de 20 mL

FIGURA 5 - Concentração de carbono orgânico dissolvido lixiviado durante a filtração com alguns tipos de membranas.

3.2. Contribuição dos tampões PIPES, HEPES, BES e MES na complexação de cobre.

Em sistemas aquáticos a atividade dos íons H^+ é um dos fatores que mais influenciam a especiação química de cobre, sendo o pH o principal regulador da fração de metal iônico.

Uma variação na concentração de íons hidrogênio afeta a concentração de metal iônico no meio. Quando há um incremento na concentração de íons hidrogênio a competição entre estes íons e os do metal pelos sítios de ligação aumenta. Uma vez que os sítios estarão preferencialmente protonados, sua disponibilidade diminui, aumentando a concentração de metal iônico. Por outro lado, um decréscimo na concentração de H^+ , ou seja, um aumento do pH, minimiza a competição entre os íons mas faz com que a hidrólise do metal se pronuncie, diminuindo sua concentração na forma iônica.

Um estudo recente (Benedetti et alli, 1995), demonstrou que há um acréscimo de duas ordens de magnitude na adsorção de cobre sobre ácido húmico com o aumento do pH de 4 para 8. A mesma variação foi verificada por Holm (1990) investigando a complexação de cobre em águas subterrâneas quando o pH aumentou de 7 para 8,3.

Assim, na investigação da competição entre os fenômenos de complexação e adsorção em um sistema aquático, é necessário que o pH do meio seja mantido constante.

Alguns dos tampões mais freqüentemente encontrados na literatura são PIPES, HEPPS e MOPSO (Wu et alli, 1993; Roig et alli, 1993; Albizo e Ward, 1991; Azab, 1993; Wu et alli, 1991; Feng et alli, 1992; Hülsmann et alli, 1990). No trabalho de Good et alli (1969) foi estudada a complexação de cobre por PIPES, HEPES, BES e MES, e os autores concluíram não haver uma afinidade entre os íons Cu^{2+} e estes tampões. Na FIG. 6 estão apresentados os resultados obtidos das titulações, em pH 7,00, dos tampões estudados.

O eixo das abcissas representa a concentração total de cobre, isto é, o cobre adicionado somado a concentração basal (já existente) do metal na solução. O eixo das ordenadas representa a concentração de cobre iônico medido com eletrodo sensível a cobre. A curva guia serve como referencial uma vez que considera que todo o cobre está na forma iônica. Um afastamento da curva guia significa que uma fração do cobre total foi complexada, adsorvida ou sofreu hidrólise.

Pode-se observar que BES e MES apresentam uma forte afinidade por cobre, alterando a concentração de cobre iônico no meio em mais de uma ordem de magnitude para valores de cobre total próximo de $2 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$. O tampão HEPES apresentou complexação de cobre bastante significativa quando comparado ao tampão PIPES que mostrou menor afinidade pelo metal sendo, por isto, empregado em todas as titulações.

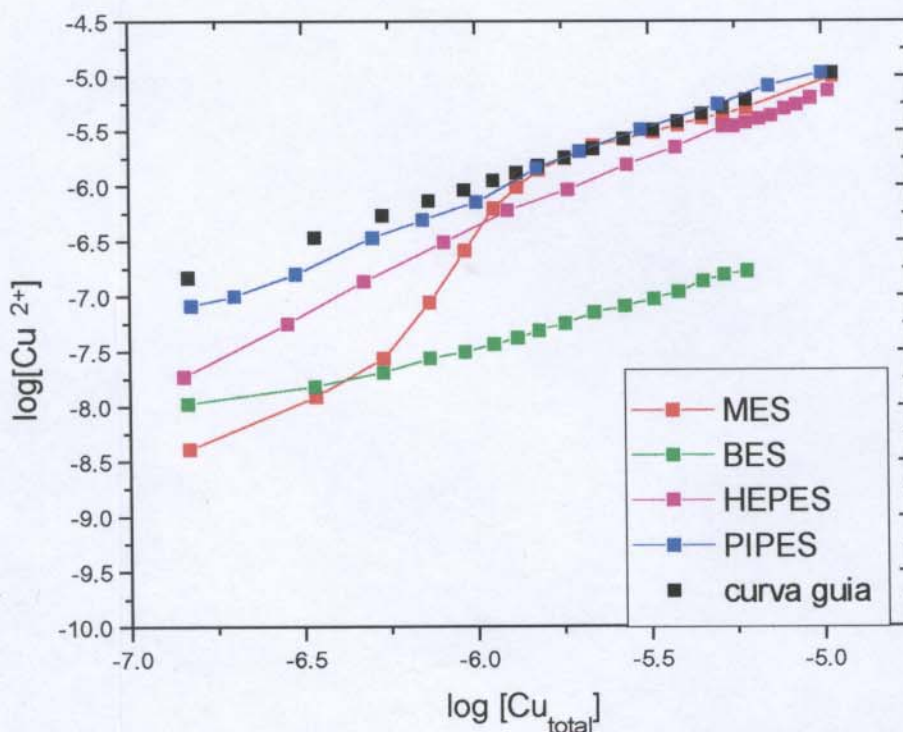


FIGURA 6 - Variação da concentração de íons Cu^{2+} em função da concentração de cobre total em pH 7,00 na presença de PIPES, HEPES, BES e MES. Concentração dos tampões: $7,5 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$. Força iônica: $0,1 \text{ mol L}^{-1} (\text{NaNO}_3)$.

Na FIG. 7, que representa a titulação de cobre em água desionizada (pH 7,00 e 6,80) na ausência de qualquer tampão, podemos verificar que a curva de titulação não apresenta alteração significativa em relação à curva guia, indicando que não há complexação ou hidrólise do metal. Com isto podemos concluir que a alteração na curva de titulação dos tampões se deve somente à complexação de cobre pelos mesmos sem que haja influência do processo de hidrólise. A complexação de cobre pelo tampão PIPES também não foi verificada em pH 6,80 (FIG. 8).

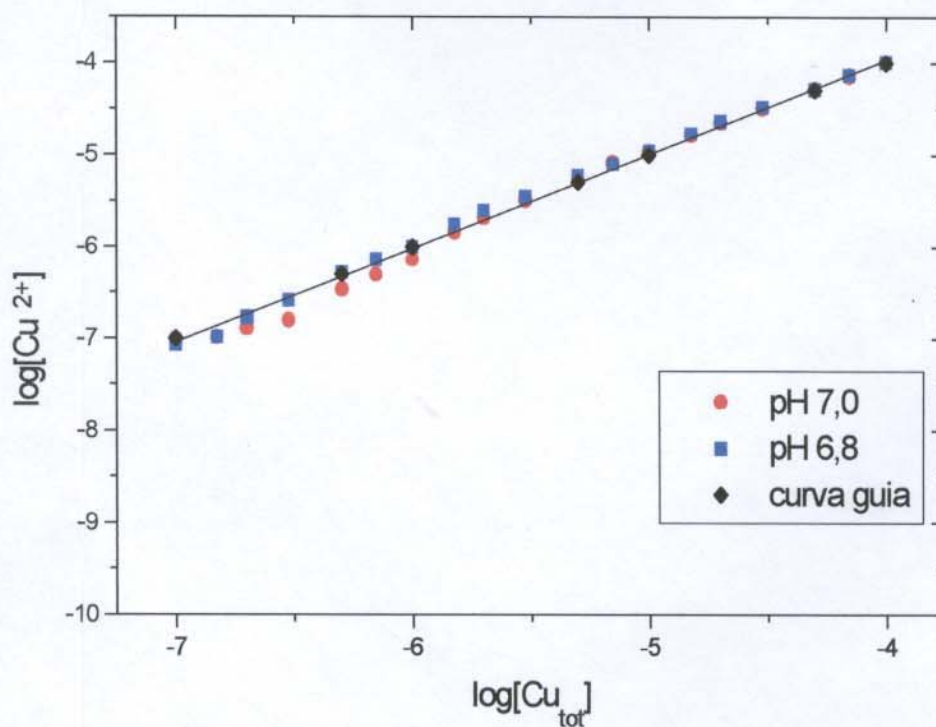


FIGURA 7 - Variação da concentração de íons Cu^{2+} , em água desionizada, em função da concentração de cobre total em pH 7,00 e 6,80. Força iônica: $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ (NaNO_3).

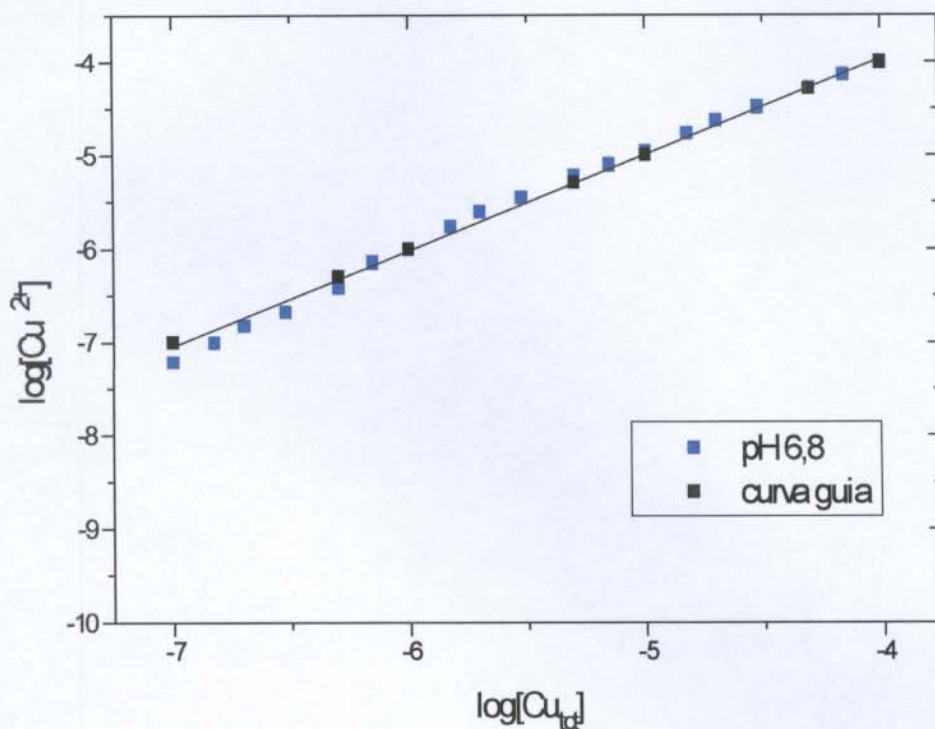


FIGURA 8 - Variação da concentração de íons Cu^{2+} em função da concentração de cobre total em pH 6,80 na presença de PIPES. Concentração do tampão: $7,5 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$. Força iônica: $0,1 \text{ mol L}^{-1} (\text{NaNO}_3)$.

3.3.Exercício de intercalibração

Os resultados da determinação da concentração de cobre, cádmio e chumbo em uma amostra certificada são encontrados na TABELA 9.

Podemos observar que os valores encontrados por este laboratório são concordantes com os resultados de outros laboratórios conceituados. Os resultados obtidos demonstram a exatidão e a precisão do método utilizado mostrando a utilidade dos exercícios de intercalibração.

TABELA 9: Valores obtidos no exercício de intercalibração com amostras certificadas

LABORATÓRIO	[Cu] ($\mu\text{g L}^{-1}$)	[Cd] ($\mu\text{g L}^{-1}$)	[Pb] ($\mu\text{g L}^{-1}$)
Este laboratório	306 ± 12	124 ± 6	645 ± 40
Outros laboratórios	335 ± 21	120 ± 8	693 ± 61

3.4. Complexação e adsorção de cobre em amostras do Rio Atibaia

A FIG. 9 representa uma curva típica gerada a partir da titulação de amostras do Rio Atibaia com cobre utilizando a potenciometria com eletrodo íon sensível. Podemos observar que a curva da amostra filtrada não apresenta uma grande diferença em relação ao da amostra não filtrada. Este resultado sugere que a complexação, e não a adsorção, é o fenômeno predominante neste sistema. Muito embora tenham sido analisadas várias amostras, a FIG. 9 é representativa destas titulações, e por esta razão não foram incluídas. As curvas obtidas pela titulação de outras amostras, que mostraram um comportamento semelhante, reforçam a sugestão. Contudo, para se avaliar de forma mais clara esta questão, é necessário que alguns parâmetros, como a constante de formação condicional (K') e a concentração de sítios ligantes $[L]$, sejam determinados.

Alguns métodos gráficos são utilizados para avaliar e modelar sistemas aquáticos e determinar o valor de K' e $[L]$ para os complexos formados entre metais e diversos ligantes. Dentre estes os mais discutidos na literatura são os de Scatchard (1957), van den Berg e Kramer (1979) e Ruzic (1980).

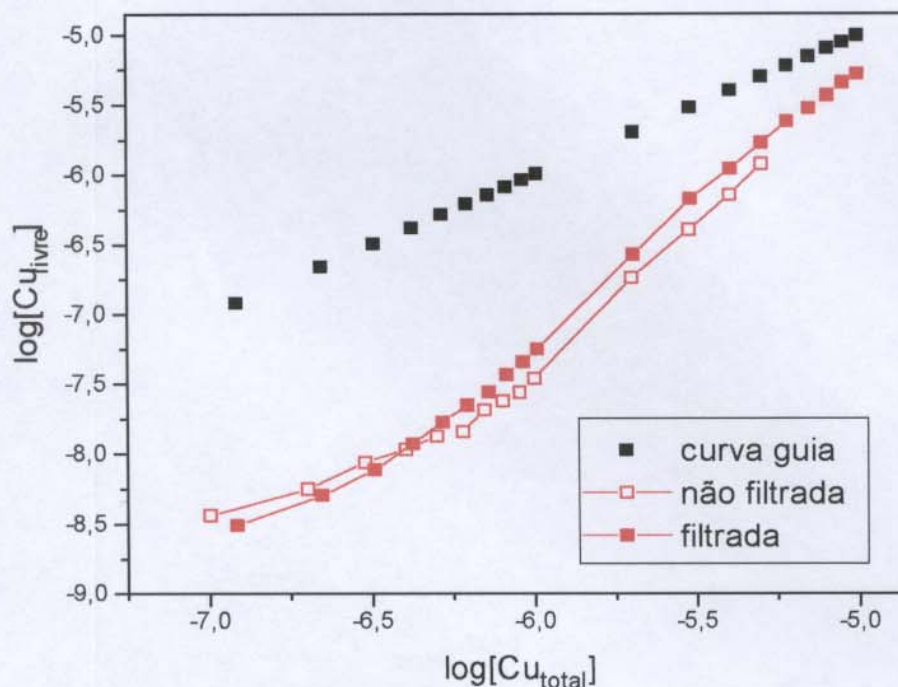


FIGURA 9 - Variação da concentração de cobre iônico em função da concentração de cobre total durante a titulação de amostra filtrada e não filtrada do Rio Atibaia com cobre. Tampão PIPES $7,5 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$. Força iônica: $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ (NaNO_3). pH 6,80.

O método desenvolvido por van den Berg e Kramer (1979) consiste em representar a relação $[M]/[ML]$ em função de $[M]$, onde $[M]$ é a concentração de metal livre e $[ML]$ a concentração de metal que não permanece na forma livre. Para complexos de estequiometria 1:1 ou com um sítio de ligação é obtida uma função linear onde K' é dada pela razão entre o coeficiente angular e a interseção nos eixo das ordenadas y_1 (FIG. 10). A concentração de ligante total, $[L]$, é dada pelo inverso do coeficiente angular da curva.

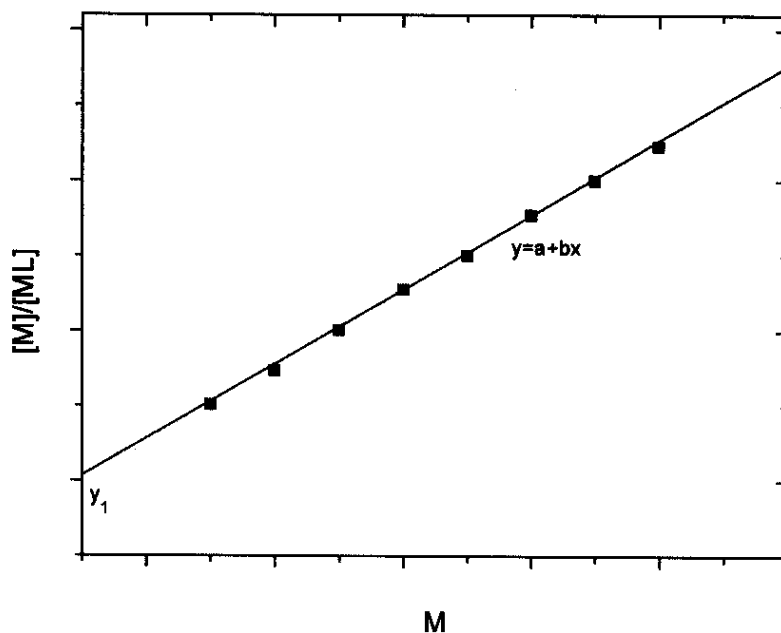


FIGURA 10 - Gráfico representativo do modelo de van den Berg e Kramer com um sítio de ligação. Dados ilustrativos.

Quando mais de um ligante ou sítio de ligação estão uma curva convexa é obtida, sendo esta o somatório de várias funções lineares independentes. Neste caso, $[L_1]$ é dada pelo inverso do coeficiente angular da reta 1 (FIG. 11), K_1' e K_2' pela razão do coeficiente angular das retas 1 e 2 divididos pela interseção com o eixo das ordenadas, y_1 e y_2 . A concentração de ligantes total calculada pelo inverso do coeficiente angular da reta 2 e $[L_2]$ pode ser obtida pela equação de balanço de massa $[L_t] = [L_1] + [L_2]$.

Ruzic (1980) propôs um método semelhante ao de van den Berg e Kramer. Neste método a relação $[M]/[ML]$ é lançada em função de $[M]$. No caso da existência de mais de um sítio de ligação, o gráfico resultante apresentará as inflexões características. No entanto, é importante saber se estas inflexões são oriundas dos parâmetros termodinâmicos ou se existe alguma contribuição cinética do processo.

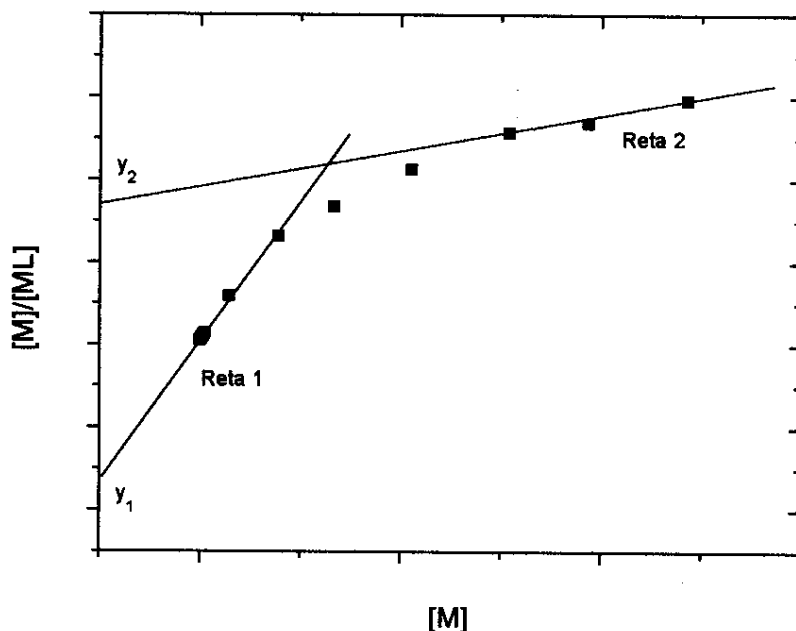


FIGURA 11 - Gráfico representativo do modelo de van den Berg e Kramer com dois sítios de ligação. Dados obtidos da titulação de amostra do Rio Atibaia.

No método gráfico desenvolvido por Scatchard é representada a relação $[ML]/[M]$ em função de $[M]$ (FIG. 12). Analogamente ao método de van den Berg e Kramer quando apenas um ligante ou sítio de ligação estão presentes, a função obtida é linear; K' é o módulo do coeficiente angular e a interseção com o eixo das abcissas é igual ao produto $[L].K'$.

Quando mais de um ligante ou sítio de ligação estão presentes a curva obtida tem a forma côncava. Para dois sítios de ligação a curva obtida pode ser dividida em duas retas (FIG. 13) onde K_1' e K_2' são dadas pelo módulo do coeficiente angular das retas 1 e 2, respectivamente. A interseção da reta 1 com o eixo das ordenadas fornece $[L_1] + [L_2]$ e a da reta 2 com o eixo das abcissas fornece $K_1'.[L_1] + K_2'.[L_2]$.

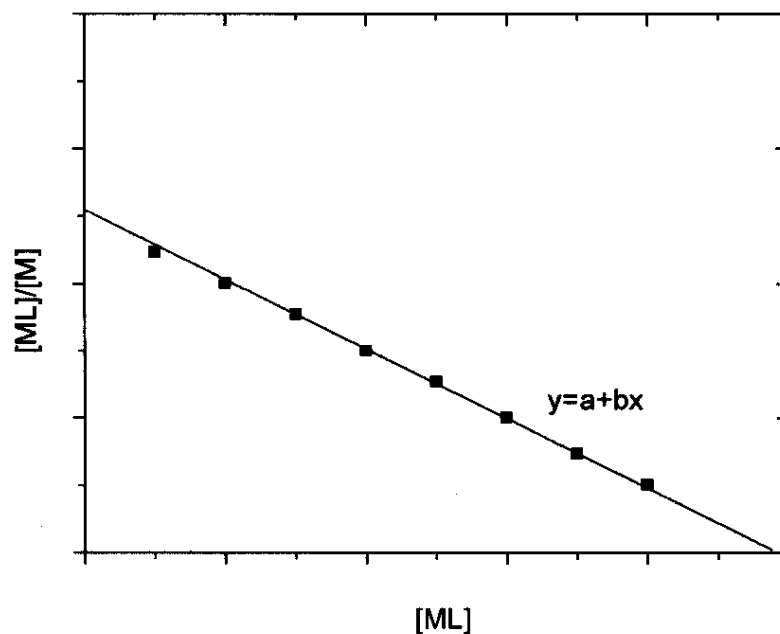


FIGURA 12 - Gráfico representativo do modelo de Scatchard com um sítio de ligação. Dados ilustrativos.

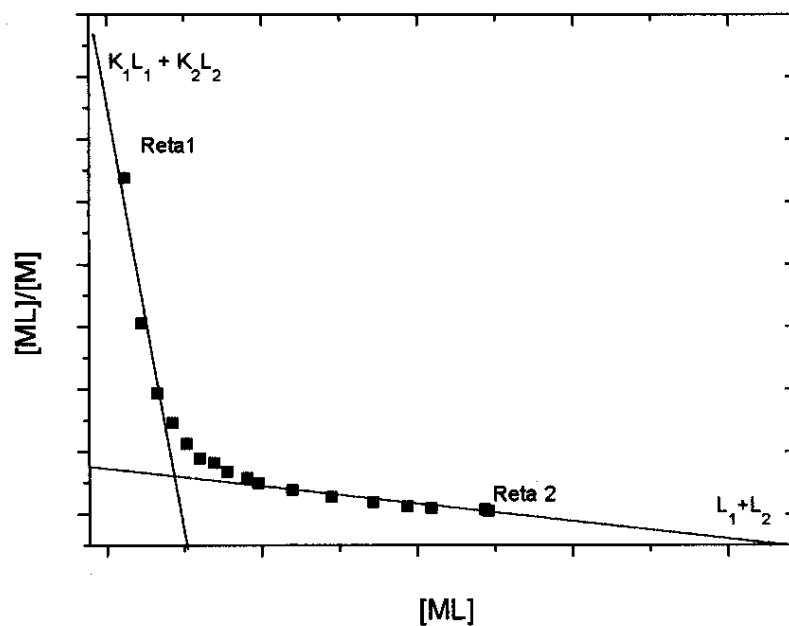


FIGURA 13 - Gráfico representativo do modelo de Scatchard com dois sítios de ligação. Dados obtidos da titulação de amostra do Rio Atibaia.

Valores de K' e $[L]$ similares são encontrados com a utilização dos métodos de Scatchard, e van den Berg e Kramer, exceto quando a aproximação é feita modelando o sistema como contendo apenas um ligante, sítio de ligação ou grupo de ligantes (Jardim, 1983). Neste caso, o valor obtido pelo método de Scatchard é em torno de 2,5 vezes maior que o do método de van den Berg e Kramer. Isto pode ser explicado se for considerado que durante a titulação, a variação de $[ML]$ não é tão grande quanto a de $[M]$ (Jardim, 1983).

O tratamento dos dados experimentais resultantes da titulação das amostras do Rio Atibaia por cobre demonstrou que o modelo de dois sítios de ligação seria o mais apropriado. Desta forma optou-se por utilizar o método de Scatchard e as aproximações de K' e $[L]$ estão apresentados na TABELA 10.

As constantes de formação condicionais apresentaram, em alguns casos, diferenças significativas entre amostras filtradas e não filtradas, provavelmente devido à influência do processo de adsorção. Por outro lado, este processo, apesar de influenciar o sistema, não parece ser o fator determinante na capacidade de complexação, pois a amostra D apresentou a maior concentração de sólidos suspensos (TABELA 11) enquanto que a capacidade de complexação da amostra filtrada e não filtrada não apresentou diferença significativa. Este comportamento também foi observado por Kunz (1996) para amostras de esgoto bruto, as quais apresentaram concentrações de sólidos suspensos de até 280 mg L^{-1} e concentração de carbono orgânico de 100 mg L^{-1} . Outra observação importante é que, apesar desta mesma amostra apresentar a maior concentração de carbono orgânico encontrado, a capacidade de complexação se situou em uma faixa intermediária. Isto pode ser explicado admitindo que nem toda a matéria orgânica do sistema complexa com o metal ou caracteriza um sítio de ligação disponível. Outro fator de grande importância é a labilidade do metalocomplexo, isto é, a cinética da formação destes complexos.

TABELA 10: Constantes de formação condicional e concentrações dos ligantes de amostras do Rio Atibaia filtradas e não filtradas

	AMOSTRA		$\log K'_1$	L_1^a	$\log K'_2$	L_2^a	L_t^a
PONTO 1 (AT2605)	A	NF	7,5	1,46	6,3	9,6	11,1
		F	8,2	0,48	5,8	2,5	3,0
	B	NF	7,9	1,3	5,6	7,0	8,3
		F	8,7	0,59	6,1	6,1	6,7
	C	NF	7,5	1,3	6,0	4,0	5,3
		F	7,3	2,0	6,4	3,0	5,0
	D	NF	7,9	1,3	5,8	9,0	10,3
		F	7,7	1,2	5,7	8,8	10,0
PONTO 2 (AT2065)	E	NF	7,9	1,3	5,6	7,1	8,4
		F	7,4	0,62	6,3	1,7	2,3
	F	NF	8,1	0,85	5,8	7,6	8,4
		F	8,3	0,37	6,4	2,0	2,4
	G	NF	7,9	0,88	6,0	5,9	6,7
		F	7,6	0,92	5,8	4,12	5,0
	H	NF	8,3	6,2	6,1	0,40	6,6
		F	8,3	5,7	6,0	0,38	6,1

NF - Não filtrada F - Filtrada

^aem μmolL^{-1}

Data de coleta das amostras:

A - 02/11/95

B - 01/12/95

C - 18/01/96

D - 27/07/96

E - 01/12/95

F - 18/01/96

G - 07/06/96

H - 27/07/96

As FIG. 14 e 15 ilustram bem a falta de correlação entre a capacidade de complexação e a concentração de sólidos suspensos e carbono orgânico para as diferentes amostras estudadas. Este fato também foi verificado recentemente por Pardo et alli (1994), quando estudou a capacidade de complexação de amostras filtradas do Rio Pisuerga, na Itália.

As variações de precipitação pluviométricas no período de outubro de 1995 a setembro de 1996 estão mostrados nas FIG. 16, 17, 18 e 19. Os dados são do posto meteorológico da Faculdade de Engenharia Agrícola - UNICAMP e foram fornecidos pelo Centro de Ensino e Pesquisa em Agricultura (CEPAGRI).

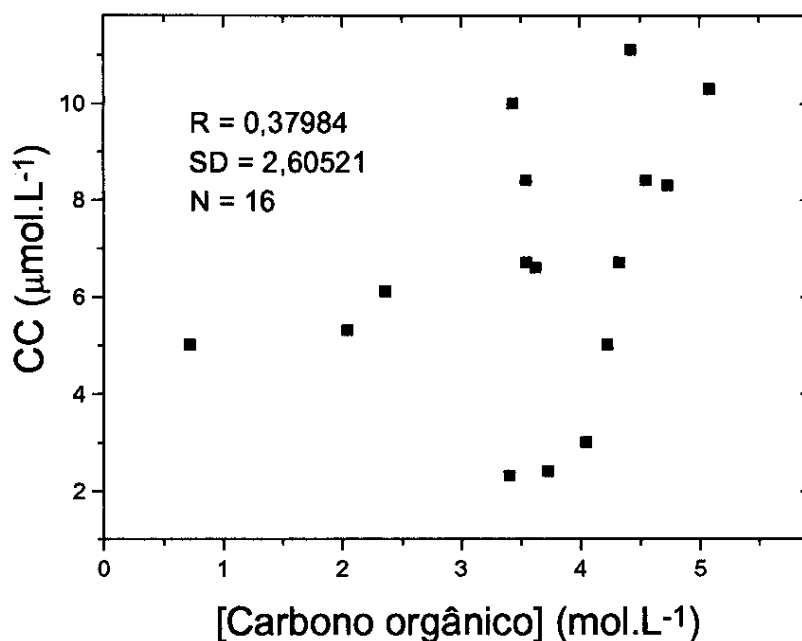


FIGURA 14 - Representação da capacidade de complexação de cobre (medida potenciométrica) em função da concentração de carbono orgânico das amostras do Rio Atibaia. R = coeficiente de correlação linear. SD = desvio padrão do modelo. N = número de dados.

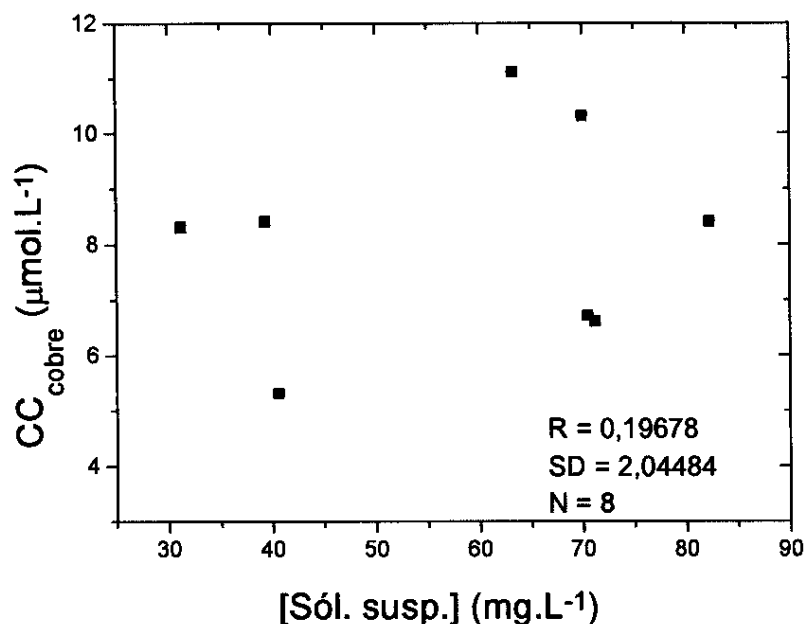


FIGURA 15 - Representação da capacidade de complexação de cobre (medida potenciométrica) em função da concentração de sólidos suspensos das amostras do Rio Atibaia. R = coeficiente de correlação linear. SD = desvio padrão do modelo. N = número de dados.

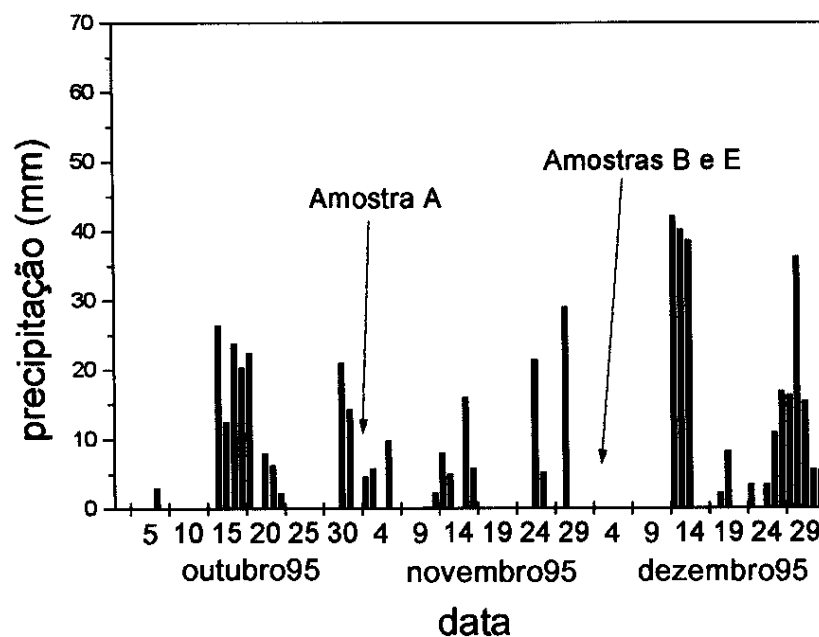


FIGURA 16 - Precipitação pluviométrica durante o período de outubro a dezembro de 1995. Posto meteorológico da FEAGRI - UNICAMP.

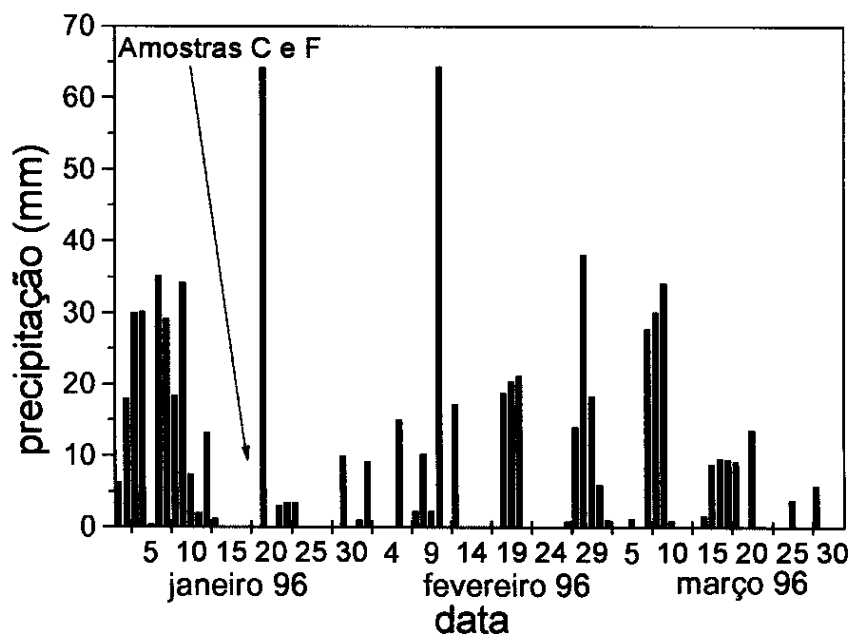


FIGURA 17 - Precipitação pluviométrica durante o período de janeiro a março de 1996. Posto meteorológico da FEAGRI - UNICAMP.

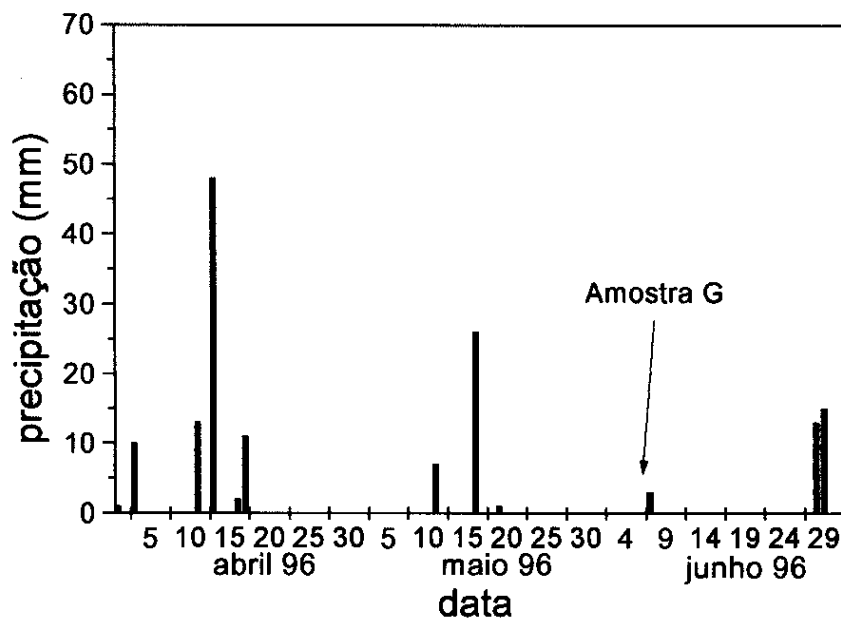


FIGURA 18 - Precipitação pluviométrica durante o período de abril a junho de 1996. Posto meteorológico da FEAGRI - UNICAMP.

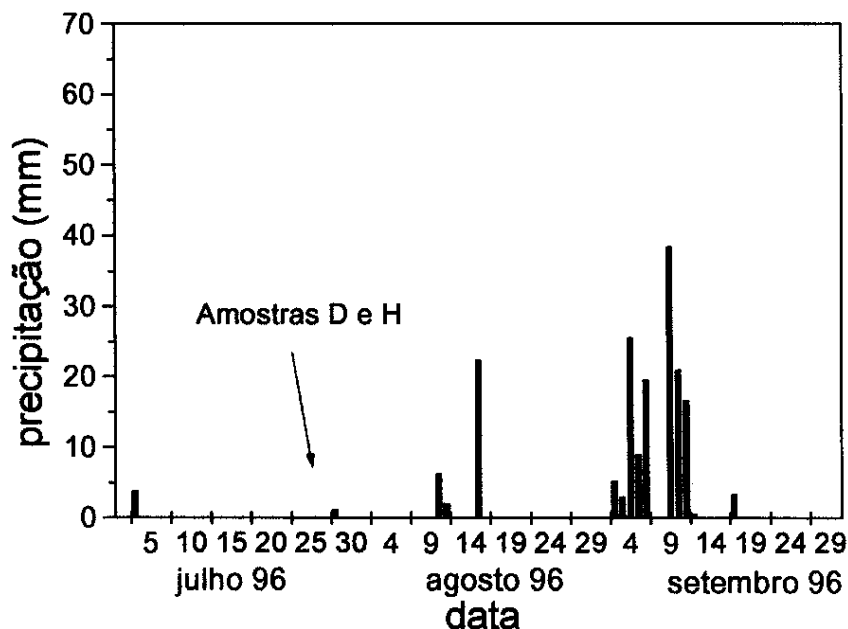


FIGURA 19 - Precipitação pluviométrica durante o período de julho a setembro de 1996. Posto meteorológico da FEAGRI - UNICAMP.

3.5. Titulação voltamétrica de amostras do Rio Atibaia

As amostra foram coletadas nos mesmos pontos descritos anteriormente e foram tituladas com íons cobre e cádmio, filtrada e não filtrada.

Os valores de capacidade de complexação obtidos pela titulação voltamétrica podem ser verificados na TABELA 12, que apresenta uma comparação entre estes dados e os obtidos por titulação potenciométrica de algumas amostras do Rio Atibaia. Estes dados tendem a ser diferentes entre si, e se deve ao fato de que a concentração de metal iônico detectado durante a titulação voltamétrica não é necessariamente igual a concentração de metal na solução, mas apenas o chamado metal lábil. Isto pode incluir metal livre (iônico, não complexado) bem como metal resultante de complexos fracos ou que podem se dissociar rapidamente (Neubecker e Allen, 1983). A titulação voltamétrica permite a aproximação do valor de capacidade de complexação de metais em águas (FIG. 20) mas não a distinção entre grupos de ligantes ou sítios ligantes

diferentes. A estimativa da capacidade de complexação é obtida lançando-se em gráfico a corrente de pico em função da concentração da espécie em questão e que foi adicionada durante a titulação. É gerada, então, uma curva como a mostrada na FIG. 21, que apresenta duas porções retilíneas. A concentração de sítios ligantes, ou capacidade de complexação, desta forma, pelo valor da concentração que corresponde à intersecção das duas retas, sendo que o valor obtido é comumente descrito por alguns autores como a concentração de ligante total. Contudo, vários trabalhos apontam para o fato de que este valor está mais relacionado com a concentração de metal biodisponível (Verweij et alli, 1992; Florence, 1986; Young et alli, 1979).

TABELA 12: Resultados obtidos por titulação voltamétrica e potenciométrica de de algumas amostras do Rio Atibaia

		POTENCIOMETRIA	VOLTAMETRIA	
AMOSTRA		CC _{Cu} (μmol.L ⁻¹)	CC _{Cu} (μmol.L ⁻¹)	CC _{Cd} (μmol.L ⁻¹)
D	NF	10,3	10,0	0,8
	F	10,0	9,8	0,7
G	NF	6,7	9,9	8,7
	F	5,0	9,9	8,5
H	NF	6,6	6,7	1,0
	F	6,1	6,6	0,8

CC - capacidade de complexação

NF - não filtrada

F - filtrada

A TABELA 13 apresenta valores obtidos de alguns sistemas naturais. É importante lembrar que a comparação dos resultados obtidos para as constantes de formação (K') e as concentrações dos sítios de ligação (L_t ou CC) de matrizes diversas deve ser feita com muito critério. Estes parâmetros variam com o pH, força iônica, a técnica analítica empregada (Jardim e Allen, 1984),

TABELA 13: Valores de constantes de formação de formação condicional (K') e capacidade de complexação (L₁) de cobre para algumas matrizes naturais.

MATRIZ	pH	TÉCNICA	FAIXA DE CONC. ($\mu\text{mol L}^{-1}$)	FORÇA IÔNICA (mol L^{-1})	log K'	log K' ₂	L ₁ ($\mu\text{mol L}^{-1}$)	L ₂ ($\mu\text{mol L}^{-1}$)	L _t ($\mu\text{mol L}^{-1}$)	REFERÊNCIAS
Rio Atibaia	6,8	EIS	0,1 - 10	0,1	7,3 - 8,7	5,6 - 6,4	0,37 - 6,2	0,4 - 9,6	2,3 - 11,1	Este trabalho
	6,8	DPASV	0,1 - 10	0,1	-	-	-	-	0,7 - 8,7	
Esgoto sanitário bruto	7,8	EIS	0,1 - 100	0,1	10,70	8,61	1,98	3,49	5,47	Kunz (1996)
Lago Greifen	8,0	DPCSV	0,005 - 0,028	0,01	14,3	12,3	0,04 - 0,09	0,25 - 0,55	-	Xue e Sigg (1993)
Rio Kiryu	7,0	Extração com ditiona	-	-	-	-	-	-	0,56	Itabashi et alli (1995)
Águas subterrâneas	7,0	EIS	0,7 - 25	-	8,09	6,29	0,40	1,02	1,42	Holm (1990)
	7,0	FQ	0,7 - 5	-	6,85	-	1,41	-	-	
Rio Pisuerga	"pH natural"	DPASV	0,06-0,7	-	-	-	-	-	0,4 - 1,1	Pardo et alli (1994)

além da faixa de concentração de metal titulado, que é outro fator de grande importância. Assim sendo, a comparação em termos absolutos apenas pode ser feita se estas condições forem idênticas, especialmente a faixa de titulação do metal em questão. As titulações realizadas com diferentes faixas concentração de metal tendem a produzir valores de L_t e K' diferentes pelo fato de que, nestes casos, o grupos funcionais titulados não são os mesmos (Ruzic, 1995). Alguns trabalhos foram publicados a respeito da heterogeneidade destes grupos (Fillela et alli, 1990; Buffle et alli, 1990 ; Buffle e Fillela, 1995), classificando-os como “majoritários e minoritários” conforme sua quantidade e força de ligação. Entretanto, esta classificação foi severamente criticada (Ruzic, 1995) exatamente por não levar em consideração que, no decorrer de uma titulação, vários grupos funcionais podem estar sendo titulados simultaneamente e não de forma discreta.

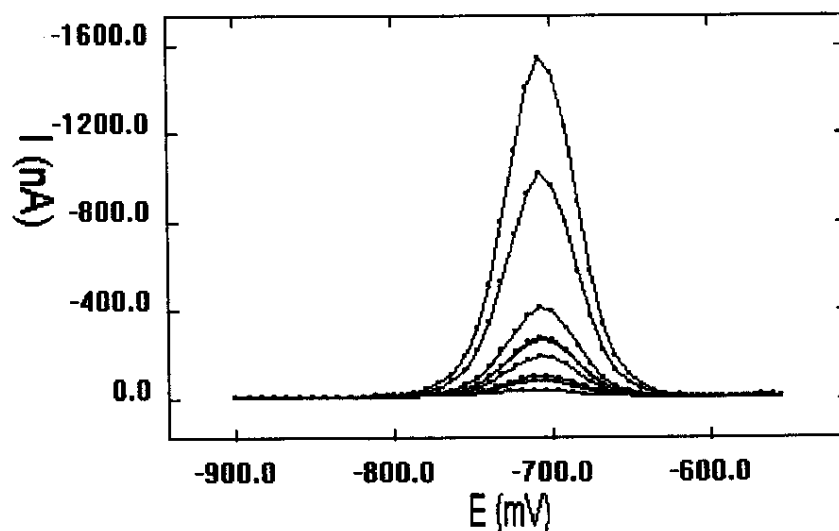


FIGURA 20- Voltamogramas obtidos na titulação de amostra do Rio Atibaia com cádmio.

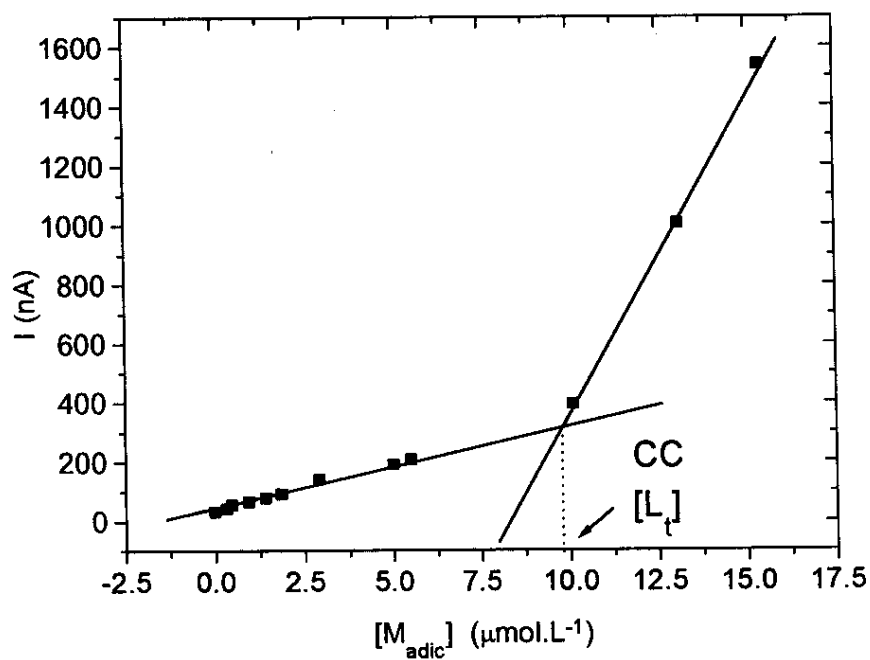


FIGURA 21 - Representação do método gráfico para a aproximação da capacidade de complexação por titulação voltamétrica. Dados de amostra do Rio Atibaia.

Capítulo IV

Conclusões

4. Conclusões

Nas amostras do Rio Atibaia analisadas neste estudo, os mecanismos de complexação e adsorção dos íons Cu^{2+} e Cd^{2+} competem entre si, mas as constantes de formação condicional (K') e os valores de capacidade de complexação (L_t ou CC) obtidos sugerem que a complexação é o mecanismo predominante no sistema estudado. A contribuição do processo de adsorção existe mas representa apenas uma pequena influência quando comparado com a complexação. Desta maneira, a ecotoxicologia destes íons metálicos parece estar fortemente associada à fase aquosa.

Os resultados obtidos na titulação potenciométrica das amostras do Rio Atibaia apontam que o modelo de dois sítios de ligação é o mais apropriado para modelar o comportamento dos íons metálicos no sistema estudado. Isto significa que este apresenta predominantemente dois ligantes, ou grupos de ligantes ou mesmo sítios de ligação distintos. Desta forma, a utilização do método de Scatchard para a determinação dos valores de K' e $[L]$ é perfeitamente adequada, uma vez que para este tipo de sistema há uma boa concordância entre os valores obtidos pelos principais métodos gráficos.

Nenhuma correlação entre a concentração de carbono orgânico e a capacidade de complexação foi observada. Este fato pode ser explicado admitindo-se que nem toda a matéria orgânica complexa com o metal ou caracteriza um sítio de ligação disponível. Da mesma forma, nenhuma correlação entre a capacidade de complexação e a concentração de sólidos suspensos parece existir. Neste caso, o fato pode ser explicado pela pequena influência exercida pelo mecanismo de adsorção frente a mecanismo de complexação neste sistema.

A titulação voltamétrica permite a quantificação da capacidade de complexação mas não a distinção entre grupos de ligantes ou sítios ligantes

diferentes; o valor obtido, descrito por alguns autores como a concentração de ligante total, representa a capacidade de complexação definida operacionalmente, pois engloba os efeitos dos mecanismos tanto de complexação como de adsorção. O fato dos valores de capacidade de complexação obtidos pelas titulações potenciométricas e voltamétricas serem diferentes é explicável, pois a concentração de metal iônico detectado voltametricamente não é necessariamente igual a concentração de metal na solução, mas apenas das espécies chamadas de metal lábil. Isto pode incluir o metal livre (iônico, não complexado) bem como o metal associado a complexos fracos ou que podem se dissociar rapidamente. Outro ponto importante é que os valores de capacidade de complexação obtidos para cádmio e cobre não são necessariamente iguais pois os sítios disponíveis para metais diferentes podem não ser os mesmos.

As amostras do Rio Atibaia analisadas apresentam níveis de cobre e cádmio abaixo do limite estipulado pela legislação. Para o cobre, a situação não é tão crítica, entretanto, levando em consideração os valores de K' e L_t (CC) obtidos, os quais apontam para uma grande capacidade de “tamponar” o aporte destes metais, controlando, assim, sua possível toxicidade. No que se refere ao cádmio, o sistema apresenta uma situação mais delicada, já próxima da saturação, fato este que se deve não apenas à natureza dos ligantes, mas também à pouca afinidade do metal por estes sítios.

Finalmente, é importante ressaltar o fato de que a legislação brasileira ainda não contempla a especiação de metais em águas naturais. Tendo em vista o desenvolvimento da química analítica, dos estudos de especiação de metais, e dos dados ecotoxicológicos já disponíveis para se avaliar o risco destes íons metálicos quando em águas naturais, as bases para incorporação destes parâmetros na nossa legislação já estão sedimentados.

Capítulo V
Referências
bibliográficas

5. Referências bibliográficas

- Albizo, J. M. e Ward, J. R. (1991). Soman hidrólisis catalyzed by HEPES buffer. *J. Mol. Catal.*, **66**, 191-194.
- Allen, H. E. e Hansen D. J. (1996). The importance of trace metal speciation to water quality criteria. *Water Environ. Res.*, **68** (1), 42-54.
- Azab, H. A. (1993). Potenciometric determination of the second-stage dissociation constants of some hydrogen ion buffers for biological research in varios water + organic solvent mixtures. *J. Chem. Eng. Data*, **38** (3), 453-457.
- Basset, J.; Denney, R. C.; Jeffery, G. H. e Mendham, J. Vogel - Análise inorgânica quantitativa, Ed. Guanabara, Rio de Janeiro (1981)
- Benedetti, M. F.; Milne, C. J.; Kinniburgh, D. G.; Van Riemsdijk, Willem H. e Koopal, L. K. (1995) Metal ion binding to humic substances: application of the non-ideal competitive adsorption model. *Environ. Sci. Technol.*, **29** (2), 446-457.
- Buckley, A (1994). The bioavailability of copper in wastewater to *Lemna Minor* with biological and electrochemical measures of complexation. *Water Res.*, **28** (12), 2457-2467).
- Buffle, J.; Altmann, R. S e Filella, M. (1995). Effect of physico-chemical heterogeity of natural complexants. Part II. Buffering action and role of their backgrounds sites. *Anal. Chim. Acta*, **232**, 225-237.

- Buffle, J. e Filella, M. (1995). Physico-chemical heterogeneity of natural complexants: clarification. *Anal. Chim. Acta*, **313**, 144-150.
- Campbell, P. G. C.; Bisson, M.; Gagne, R. e Tessier, A. (1977). Critical evaluation oh the copper(II) solubilization method for the determination of the complexation capacity of natural water. *Analyt. Chem.*, **49**, 2358-2362.
- CETESB - Companhia de Tecnologia de saneamento Ambiental. Relatório anual de qualidade de águas interiores do estado de São Paulo - 1993. Série documentos. São Paulo (1994).
- Dzombak, D. A. e Morel, F. M. M. (1987). Development of data base for modelling adsorption of inorganics on iron and aluminum oxides. *Environ. Progress*, **6** (2), 133-137.
- Feng, D.; Koch, W. F. e Wu, Y. C. (1992). Investigations of the interaction of HCl and three amino acids, HEPES, MOPSO and glycine, by EMF measurements. *J. Solution Chem.*, **21**(4), 311-321.
- Filella, M.; Buffle, J. e van Leeuwen, H. P. (1990). Effect of physico-chemical heterogeity of natural complexants. Part I. Voltametry of labile metal-fulvic complexes. *Anal. Chim. Acta*, **232**, 209-223.
- Florence, T. M. (1986). Eletrochemical approaches to trace element speciation in waters. A review. *Analyst*, **111**, 489-503.
- Florence, T. M. (1983). Trace element speciation and toxicology. *Trends Anal. Chem.*, **2** (7), 162-165.

- Florence, T. M. e Batley, G. E. (1977). Determination of the chemical forms of trace metals in natural waters, with special reference to copper, lead, cadmium and zinc. *Talanta*, **24**, 151-158.
- Florence, T. M.; Morrison, G. M. e Stauber, J. L. (1992). Determination of trace element speciation and the role of speciation in aquatic toxicity. *Sci. Total Environ.*, **125**, 1-13.
- Föstner, U. (1995). Land contamination by metals - Global Scope and magnitude of problem, em "Metal speciation and contamination of Soil" (Allen, H.; Huang, C. P.; Bailey, G. W.; Bowers, A. R. - Lewis Publishers).
- Gorgioni, V. (1991). Partição do cádmio entre o sedimento e a água intersticial. *Dissertação de mestrado*. Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas.
- González-Dávila, M. (1995). The role of phytoplankton cells on the control of heavy metal concentration in seawater. *Mar. Chem.*, **48**, 215-236.
- Good, N. E.; Winget, G. D.; Winter, W.; Connolly, T. N.; Izawa, S. e Singh, M. M. (1966). Hydrogen ion buffers for biological research. *Biochemistry*, **5** (2), 467-477.
- Gschwed, P. M. e Wu, S. (1985). On the constancy of sediment-water partition coefficients of hydrophobic organic pollutants. *Environ. Sci. Technol.*, **19** (1), 90-96.
- Holm, T. R. (1990). Copper complexation by natural organic matter in contaminated and uncontaminated groundwater. *Chem. Speciation Bioavailability*, **2**, 63-76.

- Honeyman, B. D. e Santschi, P. H. (1988). Metals in aquatic systems. *Environ. Sci. Technol.*, **22** (8), 862-871.
- Hülsmann, K. H.; Coulaud, A. B. e Hahn, U. (1990). *E. coli* Dam activity in HEPES buffer asks for a new unit definition. *Nucleic Acids Research*, **18** (23), 7189.
- Itabashi, H.; Kawamoto, H.; Niibe, N.; Tsunoda, K. e Akaiwa, H. (1995). Simultaneous determination of complexing capacity and lability of soluble copper(II) complex in natural water by dithizone extraction. *Anal. Sci.*, **11**, 263-265.
- Jardim, W. F. (1983). Some chemical and biological aspects of copper toxicity to cyanobacteria. *Tese de doutorado*. Liverpool, Inglaterra.
- Jardim, W. F. e Allen, H. E. (1984). Measurement of copper complexation by naturally occurring ligands, em: "Complexation trace metal in natural waters" (kramer, C J. M. e Duinker, C. J. - Martinus Nijhoff, Amsterdam).
- Kasan, H. C. (1993). The role of waste activated sludge and bacteria in metal-ion removal from solution. *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol*, **23**, 79-117
- Kunz, A. (1996). Competição entre complexação e adsorção de cobre em esgoto sanitário. *Dissertação de Mestrado*. Instituto de Química, Universidade estadual de Campinas.
- Laxen, D. P. H. (1985) Trace metal adsorption/coprecipitation on hydrous ferric oxide under realistic conditions. *Water Res.*, **19** (10), 1229-1236.

- Morrison, N. G. e Wei, Chen. (1991). Electroanalysis of metal speciation and its relevance to ecotoxicology. *Anal. Proc.*, **28**, 70-71.

- Nagata, T. e Kirchman, D. L. (1990). Filtration-induced release of dissolved free amino acids: applications to cultures of marine protozoa. *Mar. Ecol. Prog. Ser.*, **68**, 1-5.

- Nakshina, Y. P. (1985). Heavy metals in the water sediment interface of water bodies: A survey. *Hydrobiol.*, **21**, 92-101

- Neubecker, T. A. e Allen, H. E. (1983). The measurement of complexation capacity and conditional stability constants for ligands in natural waters. *Water Res.*, **17**, 1-14.

- Norrman, B. (1993). Filtration of water samples for DOC studies. *Mar. Chem.*, **41**, 239-242.

- Pardo, R.; Barrado, E.; Vega, M.; Deban, L. e Tascón, M. L. (1994). Voltametric complexation capacity of waters of the Pisuerga river. *Water Res.*, **28** (10), 2139-2146.

- O'Neill, P. - Environmental Chemistry. George Allen & Unwin Ltd, London (1985).

- Paulson, C. e Amy, G. (1993). Regulating metal toxicity in stormwater. *Wat. Environ. Technol.*, **July**, 44-49.

- Roig, T.; Bäckman, P. e Olofsson, G. (1993). Ionization enthalpies of some common zwitterionic hydrogen-ion buffers (HEPES, PIPES, HEPPS and BES) for biological research. *Acta Chem. Scand.*, **47**, 899-901.

- Ruzic, I. (1995). Comment on "effect of physico-chemical heterogeneity of natural complexants" by Buffle et al.. *Anal. Chim. Acta*, **313**, 139-143.
- Ruzic, I. (1980). Theoretical aspects of the direct titration of natural waters and its information yield for trace metal speciation. *Anal. Chim. Acta*, **140**, 99-113.
- Ryan, D. K. e Weber, J. H. (1982). Copper(II) complexing capacities of natural waters by fluorescence quenching. *Environ. Sci. Technol.*, **16** (12), 866-872.
- Scatchard, G.; Coleman, J. S. e Shen, A. L. (1957). Physical chemistry of protein solutions. VII. The binding of some small anions to serum albumin. *J. Am. Chem. Soc.*, **79**, 12-20.
- Skoog, D. A. e Leary, J. J. - Principles of instrumental analysis. Saunders College Publishing, 4ª edição, New York, (1992)
- Sung, W.(1995). Some observations on surface partitioning of Cd, Cu and Zn in estuaries. *Environ. Sci. Technol.*, **29**, 1303-1312.
- Stumm, W. (1995). The inner-sphere surface complex: a key to understanding surface reactivity, em "Aquatic Chemistry, aquatic and interspecies processes" (Huang, C. P.; O'melia, C. R. Morgan, J. J. - American Chemical Society, Washington, DC).
- Tubbing, D. M. J.; Admiraal, W.; Cleven, R. F. M. J. e Iqbal, M. (1994). The contribution of complexed copper to the metabolic inhibition of algae and bacteria in synthetic media and river water. *Water Res.*, **28**, 37-44.

- van den Berg, C. M. G. e Kramer, J. R. (1979). Determination of complexing capacities of ligands in natural waters and constant of conditional stability constants of copper complexes by means of manganese dioxide. *Anal. Chim. Acta*, **50**, 289-297.
- Verweij, W.; Glazewski, R. e De Haan, H. (1992). Speciation of copper in relation to its bioavailability. *Chem. Spec. Bioav.*, **4** (2), 43-51.
- Wu, Y. C.; Berezansky, P. A.; Feng, D. e Koch, W. F. (1993). Second dissociation constant of 3-(N-Morpholino)-2-hydroxypropanesulfonic acid and pH of its buffer solutions. *Anal. Chem.*, **65** (8), 1084-1087.
- Wu, Y. C.; Feng, D. e Koch, W. F. (1991). Investigation of the interaction of sodium chloride and two amino sulfonic acids, HEPES and MOPSO, by EMF measurements. *J. Res. Natl. Inst. Stand. Technol.*, **96** (6), 757-762.
- Xue, H. e Sigg, L. (1993). Free cupric ion concentration and Cu(II) speciation in a eutrophic lake. *Limnol. Oceanogr.*, **38** (6) 1200-1213.
- Young, J. S.; Gurtisen, J. M.; Apts, C. W. e Crecelius, E. A. (1979). The relationship between the copper complexation capacity of sea water and copper toxicity in shrimp zoeae. *Mar. Environ. Res.*, **2**, 265-273.
- Zhang, M. e Florence, T. M. (1987). A novel adsorbent for the determination of the toxic fraction of copper in natural waters. *Anal. Quim. Acta*, **197**, 137-148.