

Espeiação química do cobre no estuário da Lagoa dos Patos mediante a perspectiva de impacto ambiental

Leonardo Contreira¹, Márcio R. Milani², Luis Felipe H. Niencheski³, Aline R. Borges⁴, Karina K. Attisano⁵, Idel C. B. Milani⁶, Carlos F. F. Andrade⁶

¹Mestrando do Curso de Engenharia Oceânica – FURG, Rio Grande, RS –

leonardocontreira@yahoo.com.br

²Escola de Química e Alimentos – FURG, Rio Grande, RS – marcmila@vetorial.net

³Instituto Oceanográfico – FURG, Rio Grande, RS – dqmhidro@furg.br

⁴Mestranda do curso de Química Tecnológica e Ambiental – FURG, Rio Grande, RS –

alinerochha@yahoo.com.br

⁵Doutoranda do curso de Oceanografia Biológica – FURG, Rio Grande, RS –

karina.attisano@gmail.com

⁶Doutorandos do curso de Oceanografia Química, Física e Geológica – FURG, Rio Grande, RS – idelmilani@gmail.com e pgofcfa@furg.br

RESUMO

O comportamento biogeoquímico dos metais é definido principalmente pelas espécies químicas presentes, ou seja, por sua espeiação química. Esse estudo apresenta resultados da espeiação química de cobre no estuário da Lagoa dos Patos em uma área que em pouco tempo poderá sofrer impacto por esse metal, em função do estabelecimento de um pólo naval na região. Os resultados demonstram que mais de 90% do cobre encontra-se complexado por ligantes orgânicos naturais, cujas constantes de estabilidade são da ordem de 10^{13-14} . A concentração de ligantes e de metal dissolvido diminuem com o aumento de salinidade, porém há um aumento da fração lábil, favorecendo a biodisponibilidade e conseqüente trânsito do metal pela cadeia trófica.

PALAVRAS-CHAVE: voltametria, ligante competitivo, metais, biodisponibilidade

ABSTRACT

Metals biogeochemistry behavior is mainly controlled by chemical species presented, ie, by its chemical speciation. This study presents chemical speciation results for copper in Patos Lagoon Estuary in an area that soon shall be impacted by this metal, due to the start of shipyard operations. Results pointed out more than 90% of copper is complexed by natural organic ligands, which conditional stability constants are about 10^{13-14} . The ligands and dissolved metal concentrations diminish with increasing the salinity, but the labil fraction enhances, favoring the bioavailability and the mobility through the trophic levels.

KEYWORDS: Voltammetry, competitive ligand, metals, bioavailability

1. INTRODUÇÃO

O termo ‘especação química’ é definido pela IUPAC como “a forma específica de um elemento: composição isotópica, estado de oxidação ou eletrônico, estrutura molecular ou complexo”. Especação de um elemento implica conhecer sua distribuição entre as espécies químicas presentes em um sistema. Segundo Hirose[6], tem sido amplamente comprovado através de uma variedade de técnicas analíticas, que a especação química de metais em um ambiente aquático, como por exemplo o cobre, é dominada pelos ligantes orgânicos presentes.

O cobre é considerado um micronutriente essencial para várias funções biológicas e para assegurar a integridade estrutural de tecidos para diversos organismos, principalmente para o organismo humano. Porém, quando presente em concentrações elevadas, o cobre pode apresentar efeitos tóxicos. Muitos organismos marinhos, incluindo bactérias, fitoplâncton, larvas de caranguejo e copépodes demonstram respostas tóxicas a concentrações relativamente baixas desse elemento. A toxicidade, biodisponibilidade e mobilidade do cobre em águas naturais, são mais afetadas pela forma como esse elemento ocorre, ou seja, por sua especação química, do que pela sua concentração total. O cobre dissolvido existe em águas naturais sob diferentes espécies químicas: na forma livre, sob a forma de complexos orgânicos ou inorgânicos. Conforme Gerringa *et al*[5], o comportamento do cobre em estuários é controlado por inúmeros processos biogeoquímicos tais como complexação, adsorção, dessorção, precipitação e redissolução, que ocorrem tanto na coluna de água quanto no sedimento. Segundo Windom *et al*[10], o cobre apresenta um comportamento diferenciado dos demais metais presentes em ambientes mixualinos. Em geral, para baixas salinidades ocorre uma alta adsorção dos metais no material em suspensão, porém com o aumento da salinidade ocorre a dessorção dos metais e, paralelamente, a sua mobilização do ambiente redutor pela ressuspensão dos sedimentos. No entanto, o cobre apresenta comportamento conservativo no estuário, sendo sua concentração inversamente proporcional à salinidade. Os estuários caracterizam-se por ser um ambiente de mistura e assim alguns parâmetros, tais como sólidos suspensos, salinidade, pH, sofrem constantes alterações. Essas alterações podem mudar a especação dos metais traço, e conseqüentemente, podem alterar a reatividade e a assimilação dessas espécies pelos organismos.

O município de Rio Grande, situado no sul do Rio Grande do Sul, está cercado por diversos ambientes aquáticos, destacando-se a Lagoa dos Patos, que possui contato direto com o Oceano Atlântico. As atividades industrial, portuária e rural, além do esgoto doméstico, contribuem diretamente para o aporte de metais ao ambiente aquático. A recente instalação de um novo pólo naval no município surge como uma fonte potencial de aporte de cobre, sobretudo porque as tintas anti-incrustantes utilizadas nas estruturas navais são compostas principalmente por sais de cobre.

O objetivo deste trabalho é avaliar o comportamento do cobre dissolvido em amostras coletadas no canal de acesso ao porto de Rio Grande, junto à futura instalação de um estaleiro. Foram determinadas a fração lábil do cobre, sua capacidade de complexação no ambiente e a estabilidade dos principais complexos formados com moléculas naturais. Os resultados servirão para futuras comparações do ambiente após a entrada em operação do referido estaleiro.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 Área de Estudo

A Lagoa dos Patos situa-se na zona costeira ao sul do Rio Grande do Sul, ocupando uma área de cerca de 10360 km². Ao sul, junto à desembocadura no Oceano Atlântico, forma-se um estuário que ocupa cerca de 10% da área lagunar. O município de Rio Grande com 180.000 habitantes, situa-se numa planície costeira, na forma de uma península, na margem oeste do estuário da Lagoa dos Patos

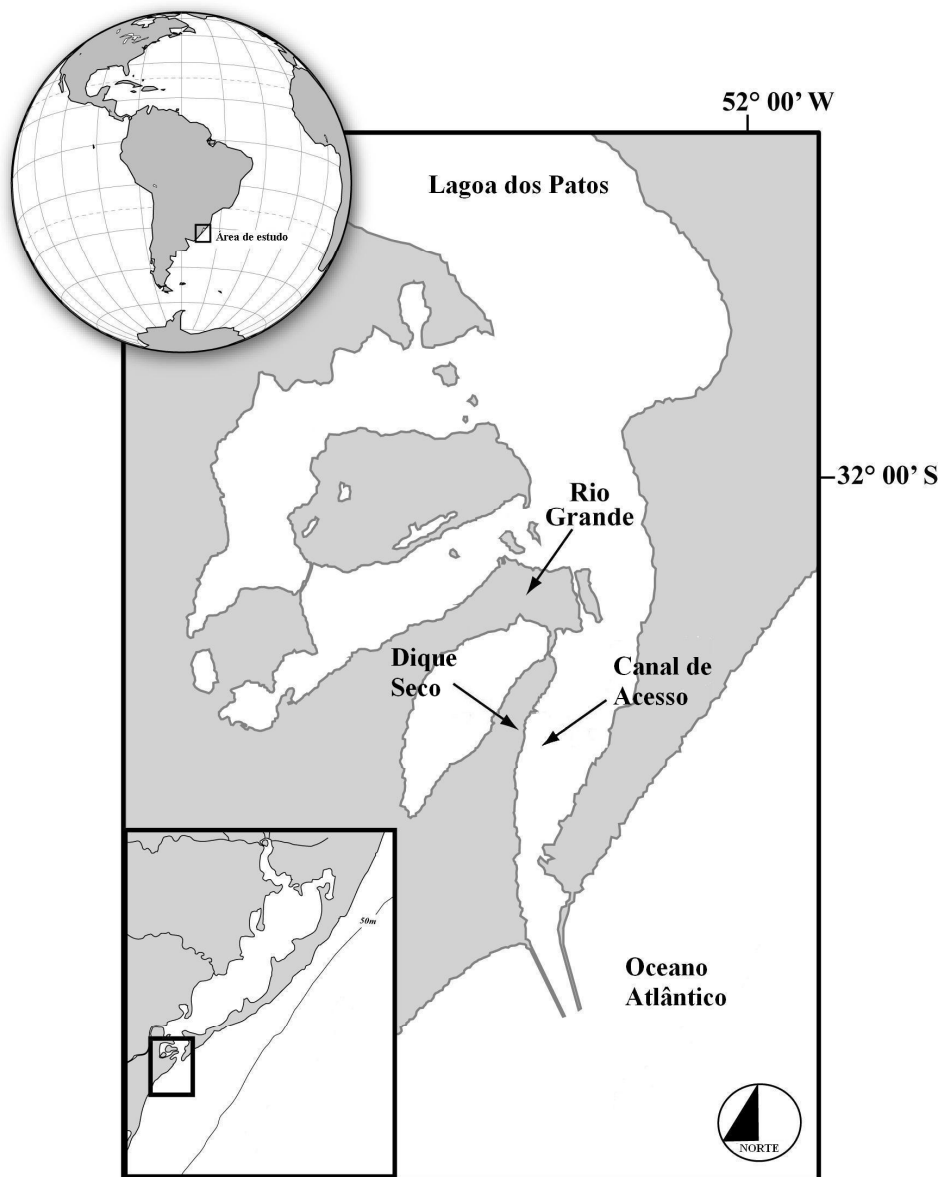


Figura 1 – Localização geográfica da área de estudo.

Como limites hídricos, ao norte e leste da cidade situam-se zonas de canais, pertencentes ao canal de acesso ao porto, onde a hidrodinâmica e a profundidade geralmente são maiores, o que confere maior diluição dos efluentes lançados e maior capacidade auto-depurativa do ambiente hídrico. Nos outros limites encontram-se zonas de baixios ou sacos com menor renovação de água. O município abriga um dos maiores portos nacionais, em movimentação de container, e atualmente está sendo construído um dique seco junto ao canal de acesso ao Porto para futura instalação de um estaleiro. O calado do dique é de 18 m e ocupa uma área de 60 000m². Na Figura 1 está mostrada a área descrita. As amostras foram coletadas no canal de acesso ao Porto de Rio Grande a 30m do cais do dique seco (S 32°05'552" W 52°06'010"), a 4 metros de profundidade, conforme assinalado na Figura 1.

2.2 Preparo da Amostra

As amostras foram coletadas nos meses de março, maio e julho de 2008, usando uma bomba peristáltica e um tubo de silicone. As amostras foram mantidas sob refrigeração durante o transporte para o laboratório, sendo preparadas para análise no máximo após 1 hora da coleta. As amostras foram filtradas através de membrana Nucleopore® 0,2 µm em sistemas de filtração Sartorius, sob ação de vácuo.

Todo material utilizado na preparação foi lavado segundo a técnica recomendada para limpeza de material a ser usado na determinação de constituintes traço. A fim de garantir que as amostras não fossem contaminadas, todas as operações envolvendo a sua manipulação foram realizadas em bancada de fluxo laminar (LABCONCO).

2.3 Análise Voltamétrica

As determinações foram realizadas por voltametria adsortiva de redissolução catódica e com varredura de onda quadrada. Foi usada salicilaldoxima como ligante conforme metodologia proposta por Campos *et al*[4]. Na voltametria de redissolução catódica o potencial é variado no sentido da redução e a corrente de redução do elemento ou do ligante depositado é medida.

Os estudos de especiação basearam-se na técnica de troca por ligante de competição, do inglês *Competitive Ligand Exchange by Adsorptive Cathodic Stripping Voltammetry* – CLE-ACSV, que é usada com eficiência para análise de especiação em águas naturais segundo van Leeuwen *et al*[9]. Na técnica empregada, ocorre a adsorção do complexo formado entre o cobre e o ligante de competição (salicilaldoxima), na superfície do eletrodo de gota pendente de mercúrio. Conforme Campos *et al*[4] existe um grande número de ligantes que podem ser usados para a especiação do cobre, tais como, oxima, tropolona, benzoilacetona, além da salicilaldoxima. A seleção deste último deve-se à maior sensibilidade analítica frente aos demais ligantes e à janela de detecção mais adequada aos estudos de especiação em ambientes naturais, segundo Achterberg e Braungardt [1].

Através desta técnica é possível conhecer as características de complexação do cobre em águas naturais, particularmente a concentração da sua forma livre ou lábil, concentração de sítios de ligação disponíveis, também chamada de capacidade de complexação, assim como a constante de estabilidade condicional entre o cobre e os ligantes naturais presentes. Os parâmetros voltamétricos operacionais (polarógrafo EGG & Par, modelo 384 B), usados para obter os resultados apresentados neste estudo, são mostrados na Tabela 1.

Tabela 1: Parâmetros Voltamétricos

Potencial Inicial, V	-0,2
Potencial Final, V	-0,6
Potencial de Condicionamento, V	-1,2
Tempo de Condicionamento, s	120
Tempo de Equilíbrio, s	5
Tempo de Deposição, s	10
Tempo de Purga, s	30
Frequência, Hz	50
Altura de Pulso, mV	25

2.3.1 Determinação do cobre dissolvido

Uma alíquota da amostra filtrada teve seu pH corrigido para cerca de 2, pela adição de ácido nítrico Suprapur[®], na proporção de 100µL de ácido por 100mL de amostra. Uma alíquota de 50mL da amostra assim tratada, foi submetida à radiação ultra-violeta durante 6 horas em um foto-digestor com lâmpada de mercúrio de 100W.

2.3.2 Determinação da fração lábil

Alíquotas de 10 mL da amostra filtrada foram transferidas para 10 células voltamétricas de Teflon[®], onde 100µL de tampão borato de amônio 1mol L⁻¹ (pH≈8) e 25µL solução de salicilaldoxima 10⁻⁵mol L⁻¹ foram adicionados. Em seguida, foram transferidas alíquotas de solução padrão de cobre 9 450nmol L⁻¹, obtida a partir da diluição de solução padrão Merck[®] 1000mg L⁻¹, para as células voltamétricas de modo que as concentrações de cobre adicionado variaram de 0 até 300nmol L⁻¹. As células foram cobertas com filme de PVC e mantidas em bancada de fluxo laminar durante 18 horas, permitindo o estabelecimento do equilíbrio entre o cobre adicionado com os ligantes naturais e a salicilaldoxima.

A partir da curva de titulação voltamétrica, que relaciona a corrente de pico do complexo cobre-salicilaldoxima (CuSA) em função da concentração de cobre adicionado, somada à concentração do metal dissolvido originalmente presente na amostra, são determinadas as concentrações de cobre lábil para cada ponto da curva. Através da razão entre a intensidade de corrente e o coeficiente angular da reta é determinada a concentração de cobre lábil (Cu_{lábil}). A concentração de cobre complexado pelos ligantes naturais (CuL) é calculada pela diferença entre o teor de cobre dissolvido (dCu) e o teor de cobre lábil (Cu_{lábil}), para cada ponto da titulação. Com esses valores e usando equação de linearização proposta por Ruzic e van den Berg[4], descrita a seguir, é calculada a concentração de sítios ligantes disponíveis (L) e a constante de estabilidade condicional (K_{CuL}),

$$[\text{Cu}_{\text{lábil}} / \text{CuL}] = [\text{Cu}_{\text{lábil}}] / L + (\alpha' / K_{\text{CuL}} L) \quad (1)$$

onde, K_{CuL} a constante de estabilidade condicional para formação de CuL

$$\alpha' = (\alpha_{\text{Cu}'} + \alpha_{\text{CuSA}}) \quad (2)$$

onde $\alpha_{\text{Cu}'}$ é o coeficiente α para os complexos inorgânicos de Cu²⁺, e α_{CuSA} o coeficiente α para o complexo CuSA.

$$\alpha_{\text{Cu}^+} = 1 + \Sigma(\beta'_{\text{CuX}_i} [\text{X}]^i) + \Sigma(\beta'_{\text{Cu(OH)}_i} / [\text{H}^+]^i) \quad (3)$$

onde, β'_{CuX_i} é a constante de estabilidade para complexos de cobre com ânions maiores (X) em água do mar e $\beta'_{\text{Cu(OH)}_i}$ é a constante ácida para o cobre.

$$\alpha_{\text{CuSA}} = K_{\text{CuSA}}[\text{SA}'] + \beta'_{\text{Cu(SA)}_2}[\text{SA}]^2 \quad (4)$$

onde, $K_{\text{CuSA}} [\text{SA}']$ é a constante de estabilidade condicional para a formação de CuSA, $\beta'_{\text{Cu(SA)}_2} [\text{SA}]^2$ é a constante de estabilidade condicional para a formação de CuSA₂, $[\text{SA}']$ é a concentração de SA que não foi complexada pelo cobre.

Porém, como a concentração de cobre é muito inferior à do ligante de competição, é considerado que $[\text{SA}']$ é igual à concentração analítica deste agente complexante.

A concentração dos ligantes naturais [L] é obtida pelo inverso da inclinação do gráfico de $[\text{Cu}_{\text{lábil}}]/[\text{CuL}]$ em função de $[\text{Cu}_{\text{lábil}}]$ e a constante de estabilidade condicional é calculada pela equação (5).

$$K_{\text{CuL}} = \alpha' \text{ Inclinação} / \text{intersecção com o eixo y} \quad (5)$$

Finalmente, a concentração de Cu^{2+} é calculada pela equação (6).

$$[\text{Cu}^{2+}] = [\text{Cu}_{\text{lábil}}] / \alpha' \quad (6)$$

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os valores de parâmetros de referência coletados concomitantemente à amostragem são expressos na Tabela 2. Há de se notar a relação da salinidade com a época do ano que a amostragem foi realizada. Salinidade baixa é observada no mês de julho, no qual comumente há uma maior ocorrência de chuvas na região de abrangência da bacia de drenagem da Lagoa dos Patos. No mês de março, geralmente mais seco, uma maior e mais longa inclusão salina acontece no estuário.

Tabela 2: Resultados obtidos nas campanhas amostrais.

	Março	Maio	Julho
Salinidade, psu	33	21	12
pH	7,9	8,0	7,6
eH, mV	+205	+153	+135
T, °C	22,5	15,0	14,5
DCu, nmol L ⁻¹	11,1	17,8	20,5
Cu _{lável} , nmol L ⁻¹	1,3	0,8	1,3
Cu _{lável} /dCu, %	11,7	4,3	6,2
L, nmol L ⁻¹	15,7	27,2	118,9

De acordo com Windom *et al*[10], a concentração de cobre dissolvido tem comportamento conservativo no estuário da Lagoa dos Patos, sendo a concentração do metal inversamente proporcional à salinidade, como mostra a Figura 2.

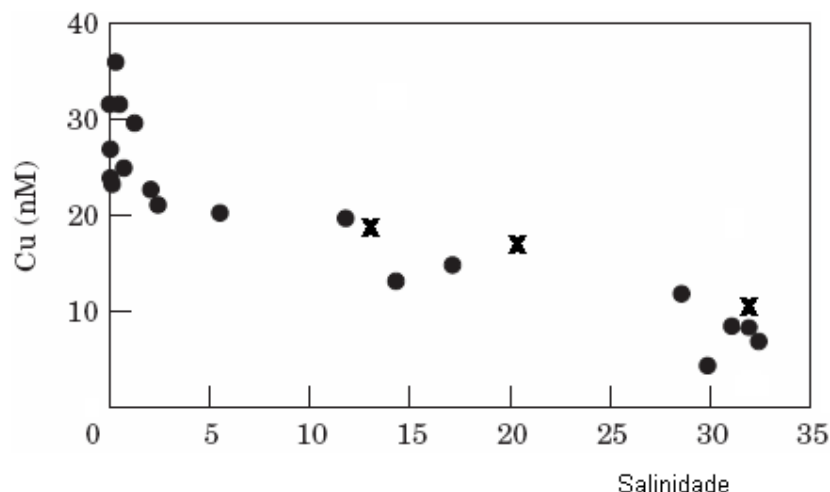


Figura 2 – Variação da concentração do cobre dissolvido em função da salinidade. ●: Dados extraídos de Windom *et al*[10]; x: Resultados desse estudo.

Conforme observado na Figura 2 os teores de cobre dissolvido concordam perfeitamente com as concentrações para o estuário da Lagoa dos Patos apresentados por Windom *et al* [10]. Embora o número de amostras analisadas seja reduzido, a perfeita concordância com os valores apresentados na ref. [10] atestam a qualidade dos dados obtidos, confirmando o comportamento conservativo do cobre com relação à salinidade.

É importante ressaltar que as concentrações apresentadas no trabalho desenvolvido por Windom *et al*[10] foram obtidas por uma técnica analítica (espectrometria de absorção atômica) totalmente independente da usada neste trabalho (voltametria).

Na Tabela 3 estão mostrados valores de alguns parâmetros de especiação para diferentes ambientes, além dos obtidos nesse trabalho. Os valores das constantes de estabilidade obtidos no presente estudo encontram-se muito próximos aos da Tabela 3, mais uma vez evidenciando a qualidade dos resultados obtidos. O perfil da concentração de ligante e da constante de estabilidade, em função da salinidade, para Rio Grande é muito semelhante ao observado por Gerringa *et al*[5] para o estuário de Westerhelde, Holanda. A concentração de ligantes naturais é reduzida com o aumento da salinidade, principalmente porque as macromoléculas orgânicas, tais como ácidos húmicos e fúlvicos, tendem a flocular e precipitar com o aumento da força iônica da água. Outro fator importante que explica esse comportamento é que essa técnica usa a concentração do cobre para calcular a concentração de ligantes, ou seja, a medida da concentração de ligantes naturais é uma medida indireta. Assim, se os sítios dessas moléculas, aptos a coordenar o cobre, forem ocupados pelos íons maiores presentes na água do mar, o íon cobre ficará lábil e a concentração das moléculas capazes de coordenar esse metal será considerada menor do que o realmente presente na amostra. O estudo realizado no Mar Mediterrâneo, vide ref. [4], é um exemplo clássico do anteriormente exposto, pois as altas salinidades daquele local, geralmente próximas a 35, justificam valores tão baixos encontrados para a concentração de ligante. Considerando que para salinidades mais elevadas os sítios sejam ocupados por cátions diferentes do cobre, então é esperado que a constante de estabilidade do complexo formado pelo cobre e pelo ligante natural seja maior do que a constante do complexo formado em um ambiente cuja salinidade seja menor. Cabe salientar que o termo *ligante natural*, refere-se a um grupo de moléculas com propriedades semelhantes, que tem capacidade de complexar o cobre.

Tabela 3 – Parâmetros característicos da especiação para diferentes estuários.

Local	Salinidade	L, nmol L ⁻¹	dCu, nmol L ⁻¹	log K _{CuL}
Westerchelde[5]	11	163	14	13,1
	22	79	16	14,0
	30	33	8	14,2
Vigo[8]	0	33	4	13,7
	15	31	6	13,1
	35	15	15	13,4
Rio Grande	12	118	20	13,8
	21	27	18	14,5
	33	15	11	14,2
Paranaguá[2]	17-24	83	22-44	14,4
	25	38	28	14,3
Narrangasett [3]	29	16	16	
	30	16	13	
Mar Mediterrâneo[4]	35	4	1,6	14,5

Os valores das concentrações de cobre dissolvido estão dentro da faixa esperada para estuários não impactados, observando-se uma semelhança entre os valores locais e os de Westerchelde na Holanda, e Vigo na Espanha. Concentrações mais altas são encontradas, dependendo da salinidade, nos estuários de Narrangasett nos Estados Unidos e Paranaguá no Brasil, como exemplo de estuários impactados.

Com relação à fração de cobre lábil, também fica evidente, conforme mostrado na Tabela 3, a concordância com os valores apresentados por diversos pesquisadores Gerringa *et al*[5], Santos-Echeandia *et al*[8] e Bruland *et al*[3], que afirmam ser esperado que no mínimo 90% da concentração do cobre dissolvido esteja complexado por ligantes naturais. Porém, os dados da Tabela 2 permitem afirmar que a concentração do cobre lábil não é marcadamente afetada pela salinidade e que, embora a concentração do cobre dissolvido diminua com o aumento da salinidade, a concentração dos ligantes naturais sofre uma redução mais intensa do que a observada para a concentração de cobre dissolvido. Em consequência disso, para salinidades mais elevadas a fração de cobre lábil se torna maior. Este é um fato relevante à medida que o aporte de cobre para o estuário, ou mesmo para a plataforma continental, pode causar um impacto mais expressivo para a biota do que se o mesmo evento ocorresse em um ambiente de água doce, porque a menor concentração de ligantes naturais permitiria que o cobre dissolvido tivesse uma expressiva fração dessa concentração sob forma de metal lábil e, assim, mais facilmente assimilável pela biota.

4. CONCLUSÕES

A influência da salinidade do meio sobre a especiação química do cobre foi demonstrada, evidenciando que o aumento da salinidade causa diminuição da concentração de cobre dissolvido, mas reduz intensamente a concentração de ligantes. Como resultado desses fenômenos, há um aumento da fração de cobre lábil com o aumento da salinidade e o conseqüente aumento da disponibilidade desse elemento para a biota. Entretanto, uma conclusão definitiva só poderá ser firmada após a realização de um estudo em que maior número de amostras sejam analisadas.

A forte evidência de que o aporte de cobre para um ambiente com alta salinidade pode aumentar a toxidez para a biota, em função do aumento da fração lábil, serve de alerta para que os estudos de especiação no canal de acesso ao Porto de Rio Grande tenham continuidade. Há o risco de que as crescentes atividades portuárias, como por exemplo, o manuseio de tintas anti-incrustantes venham a desencadear problemas ambientais relacionados ao aumento da concentração de cobre nas águas.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem aos estagiários Guilherme Pêgas e Oda Saber pelo auxílio em campo, e ao suporte financeiro do CNPq (Processos Nº 305375/2006-7; 552715/2005-0; 490601/2006-5; 552264/2007-5; 485115/2007-7); FAPERGS (0701865 do edital 04/07); e Projeto Programa de Monitoramento Ambiental para o Canal de Acesso ao Porto de Rio Grande, Bacia de Evolução do Porto Novo e da Área de Descarte do Material Dragado (Código FAURG: 237 - PR - 05E / Programa de Monitoramento Ambiental – Hidroquímica).

REFERÊNCIAS

1. ACHTERBERG, E. P.; BRAUNGARDT, C. *Stripping voltammetry for the determination of trace metal speciation and in-situ measurements of trace metal distributions in marine waters*. Analytica Chimica Acta 400 (1999) 381–397
2. ANJOS, V. E. *Especiação do cobre e arsênio no complexo estuarino da baía de Paranaguá*. Curitiba, 2006. Tese (Mestrado), Universidade Federal do Paraná, Química.
3. BRULAND, K. W.; RUE, E. L.; DONAT, J. R.; SKRABAL, S. A.; MOFFET, J. W. *Intercomparison of voltammetric techniques to determine the chemical speciation of dissolved copper in a coastal seawater sample*. Analytica Chimica Acta, 405 (2000) 99-113.
4. CAMPOS, M. A. M.; VAN DEN BERG, C. M. G.; *Determination of copper complexation in sea water by cathodic stripping voltammetry and ligand competition with salicylaldehyde*. Analytica Chimica Acta, 284 (1994) 481-496
5. GERRINGA, L. J. A.; HUMMEL, H.; MOERDIJK-POORTVLIET, T. C. W. *Relations between free copper and salinity, dissolved and particulate organic carbon in the Oosterschelde and Westerschelde, Netherlands*. Journal of Sea Research, 40 (1998) 193–203.
6. HIROSE, K. *Chemical speciation of trace metals in seawater: A review*. Analytical Sciences, 22 (2006) 1055-1063.
7. NIENCHESKI, L.F.; WINDOM, H. & SMITH, R.: *Distribution of particulate trace metal in Patos Lagoon Estuary (Brazil)*. Marine Pollution Bulletin. Vol. 28, Nº 2, (1994)96-102.

8. SANTOS-ECHEANDIA, J. ; LAGLERA, L. M.; PREGO, R.; VAN DEN BERG, C. M. G.; *Dissolved copper speciation behaviour during estuarine mixing in the San Simon Inlet (wet season, Galicia): Influence of particulate matter*. Estuarine, Coastal and Shelf Science, 76 (2008) 447– 453.
9. VAN LEEUWEN, H. P.;TOWN, R. M.; BUFFLE, J.; CLEVEN, R. F. M. J.; DAVISON, W.; PUY, J.; VAN RIEMSDIJK, W. H.; SIGG, L. *Dynamic speciation analysis and bioavailability of metals in aquatic systems*. Environment Science & Technology, 39(2005) 8543-8556.
10. WINDOM, H. L.; NIENCHESKI, L. F.; SMITH, R. G. *Biogeochemistry of Nutrients and Trace Metals in the Estuarine Region of the Patos Lagoon (Brazil)*.Estuarine, Coastal and Shelf Science 48, (1999) 113–123.