

COMPLEXAÇÃO DE ÍONS DE Cu^{2+} EM SUBSTÂNCIAS HÚMICAS AQUÁTICAS DO RIO NEGRO – AM

Kelry Cristina Muniz BARBOSA¹
Ézio Sargentini JUNIOR²
Marcos Alexandre BOLSON³
Henrique Alves da SILVA⁴

¹Bolsista PIBIC/CNPq; ²Orientador CDAM/INPA; Co-orientador CDAM/INPA; Co-orientador UFAM

INTRODUÇÃO

A definição de substâncias húmicas aquáticas (SHA) está baseada em métodos cromatográficos de extração. Thurman e Malcolm (1981) definiram SHA como a porção não específica, amorfa, constituída de carbono orgânico dissolvido em pH 2,0 e adsorvente em coluna de resina XAD-8 com altos valores de coeficiente de distribuição. As SHA são substâncias de coloração escura, de natureza heterogênea, elevada massa molar, estrutura complexa e indefinida, e são formadas pela degradação química e biológica de resíduos de vegetais e de animais e da atividade de síntese de microrganismos (Thurman, 1985). Devido as suas propriedades físico-químicas polieletrólíticas, as SHA exercem grande influência no comportamento de metais em ambientes aquáticos (Rocha *et al.* 2000). A estabilidade das espécies SHA-Metal é determinada por uma série de fatores, incluindo a natureza e a concentração do íon metálico, concentração/característica das SHA, pH, tempo de complexação, etc. (Rocha *et al.* 2003; Rosa *et al.* 2002). A caracterização da constante de estabilidade entre espécies metálicas com as frações húmicas de diferentes tamanhos moleculares é uma nova contribuição para o entendimento das interações entre metais e matéria orgânica aquática. A técnica de ultrafiltração (UF), para estudos de complexação, é um procedimento barato, versátil, e não destrutivo, minimiza a possibilidade de alterações na amostra original (Kilduff e Weber Jr 1992), fornece informações cinéticas, a qual caracteriza o comportamento de complexação das espécies metálicas ligadas à matéria orgânica.

MATERIAL E MÉTODOS

Foram preparadas soluções de Cu^{2+} 400 mg L^{-1} , SHA 100 mg L^{-1} , e solução de EDTA com concentração de 10 g L^{-1} . Todas as soluções foram preparadas usando água deionizada. O sistema de ultrafiltração foi montado como ilustrado na figura (1), utilizando uma célula Sartorius Ultrasart X, equipado com membrana de porosidade de 1 kDa e 47 mm de diâmetro (Polyethersulfone, Gelman Pall-Filtron OMEGA), uma bomba peristáltica de múltiplos canais (Ismaltec modelo MC-MS/CA8), equipada com tubos tygon e agitador magnético. Para estudo e escolha do o-ring, testou-se absorção e liberação de metais (Fe e Cu) com vários tipos de o-ring com diferentes composições. Para isso preparou-se solução de 50 ppb de Cu e Fe e colocaram-se separadamente os diferentes tipos de o-ring em erlenmeyers de 50 mL adicionando-se soluções de Fe e Cu e deixou-se em repouso por 24 horas. Após esse período coletou-se 2 mL de cada erlenmeyers e quantificaram-se os metais utilizando a técnica de espectrometria de absorção atômica em forno de grafite (GFAAS). Para finalizar foram realizados os cálculos para determinar as constantes de K_{troca} dos metais Fe, Zn e Al.

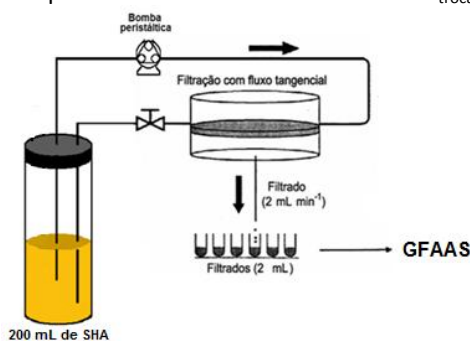


Figura 1. Esquema do procedimento analítico utilizado para estudo de troca entre espécies metálicas originalmente complexadas em frações húmicas aquáticas e íons Cu (II), ilustrado na figura (1).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Testes com os diferentes tipos de o-ring

No Gráfico 1 é apresentado os resultados dos testes feitos com os diferentes tipos de O-ring. O padrão é o resultado da análise dos metais Fe e Cu antes da adição do o-ring.

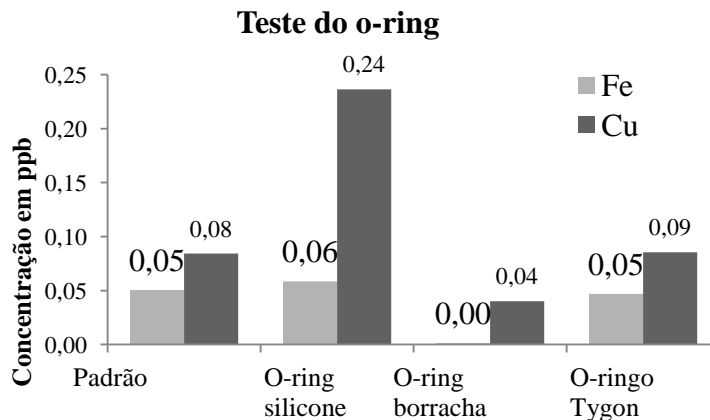


Gráfico 1. Comparativo da absorção e liberação de metais dos diferentes tipos de O-ring.

Os resultados mostram que dois dos três anéis de vedação testados absorveram e liberaram metais. O o-ring de silicone liberou quantidade pouca significativa de Fe ($0,01 \mu\text{g L}^{-1}$), mas para o Cu apresentou um acréscimo significativo de $0,16 \mu\text{g L}^{-1}$, ambos comparado com os valores do Padrão. O o-ring de borracha absorveu Fe e Cu em quantidades significativas. Dentre os três anéis de vedação, foi definido o o-ring de tygon devido não absorver e nem liberar metais na solução de estudo.

Obtenção das constantes de estabilidades dos metais

Na Tabela 1 são apresentados os resultados das concentrações dos metais de Fe, Zn e Al, obtidos por GFAAS, para o experimento de troca por Cu^{2+} .

Tabela 1- Concentrações dos metais de Fe, Zn e Al.

Amostra	Fe (ppb)	Zn (ppb)	Al (ppb)
Total	504,832	8,951	252,053
0	4,135	1,354	2,539
1	6,695	2,254	3,973
2	6,855	0,417	5,646
3	13,719	1,065	11,295
4	37,086	3,380	17,553
5	102,987	6,858	24,353
6	163,386	8,261	29,142
7	85,652	11,314	43,862

No Gráfico 2 estão expressos os resultados dos coeficiente angulares da reta dos metais Fe, Zn e Al.

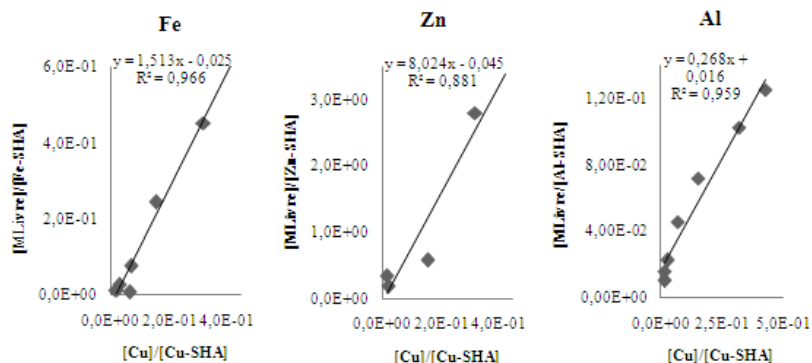


Gráfico 2. Constante de troca dos metais Fe, Zn e Al.

Foram obtidos os valores das constantes de troca (coeficientes angulares) dos metais Fe, Zn e Al, demonstrado no gráfico 2, através dos resultados de concentração dos metais (tabela 1), e observou-se que o Zn tem K_{troca} maior, sugerindo maior labilidade dentre os três metais, devido a sua força de ligação ser mais fraca. A ordem decrescente de troca observada foi: Zn > Fe > Al.

Equilíbrio de troca entre SHA e EDTA

No Gráfico 3 mostra a reação de troca de metais originalmente complexados na amostra SHA para EDTA.

Comportamento de troca SHA/EDTA 1:1 RN 23/03/12

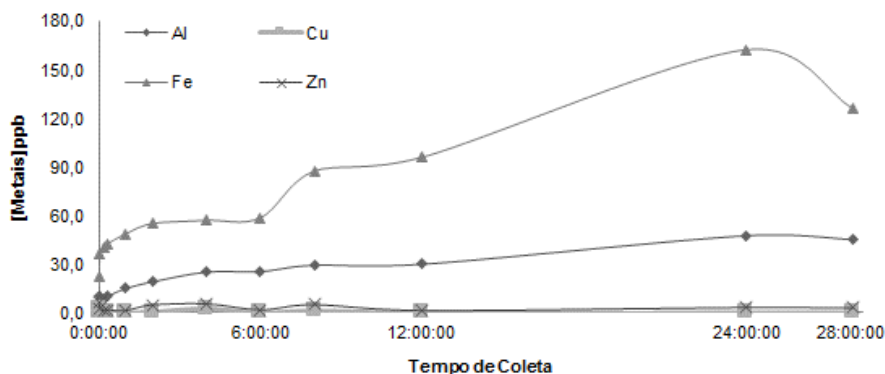


Figura 2. Equilíbrio de troca entre os metais Fe, Zn e Mn, originalmente complexados pela SHA, e o agente complexante EDTA nas amostras.

A Figura 2 mostra a reação de troca de metais originalmente complexados na amostra SHA para EDTA. Neste gráfico é possível observar que não houve troca de Zn e Cu, o que pode ter sido causado por sua baixa concentração na amostra. Dentre os metais analisados Fe apresentou maior troca e levou maior tempo para atingir o equilíbrio de trocado. Al foi o segundo metal mais trocado, atingindo e mantendo o equilíbrio de troca com EDTA em um espaço de tempo de 28 horas. O resultado de troca para Al mostra que sua força de ligação com SHA é maior que a de Fe, sendo então possível estabelecer a seguinte ordem de troca de metais; Fe>Al.

CONCLUSÃO

O procedimento utilizando ultrafiltração tangencial equipado com membrana de 1 KDa é uma técnica alternativa eficaz para determinar o comportamento de complexação das SHA. Para a otimização da célula de ultrafiltração Sartorius Ultrasart X foi preciso confeccionar um selo de nylon para substituir o o-ring e o fechamento do sistema foi realizado pressionando chapas de acrílico na célula, solucionando assim o problema de vedação e de contaminação de metais. O resultado do experimento de troca entre íons de Cu^{2+} e espécies metálicas entre Fe, Al e Zn, originalmente complexadas

na SHA do Rio Negro-AM, permitiu estabelecer a seguinte ordem decrescente de troca $Zn > Fe > Al$. O experimento de troca de metais entre SHA e EDTA comprova que a força de ligação de Fe com SHA é a menor dentre os metais testados, sendo possível estabelecer a seguinte força de ligação com a SHA; $Fe > Al$. Não foi possível comparar a força de ligação dos metais Cu e Zn devido a sua baixa concentração na amostra.

REFERÊNCIAS

- Kilduff, J.; Weber Jr. 1992. Transport and separation of organic macromolecules in ultrafiltration processes. *Environ. Sci. Technol*, 26: 569-577.
- Rocha, J.C.; Sargentini Jr., É.; Zara, L.F.; Rosa, A.H.; Santos, A.; Burba, P. 2000. Reduction of Mercury (II) by tropical river humic substances (Rio Negro). A possible processo f the Mercury cycle in Brasil. *Talanta*, 53: 551-559.
- Rosa, A.H.; Rocha, J.C.; Burba, P. 2002. Extraction and Exchange behavior of metal species in therapeutically applied peat. *Talanta*, 58: 969-978.
- Rocha, J.C.; Sargentini, Jr. É.; Zara, L.F.; Rosa, A.H.; Santos, A. dos.; Burba, P. 2003. Reduction of Mercury (II) by tropical river substance (Rio Negro)- Parte II. Influence of structural features (molecular size, aromaticityphenolic groups organically bound súlfur). *Talanta*, 61: 699-706.
- Thurman, E.M.; Malcolm, R.L. 1981. Preparative isolative of aquatic substances. *Environ. Sci. Technol*, 15: 463-466.
- Thurman, E.M. 1985. *Organic geochemistry of natural waters*. Dordrecht: Nihoff, M.; Junk, W. 489 pp.