

# Química Ambiental

Dr David Fangueiro

Ano lectivo 2015-2016

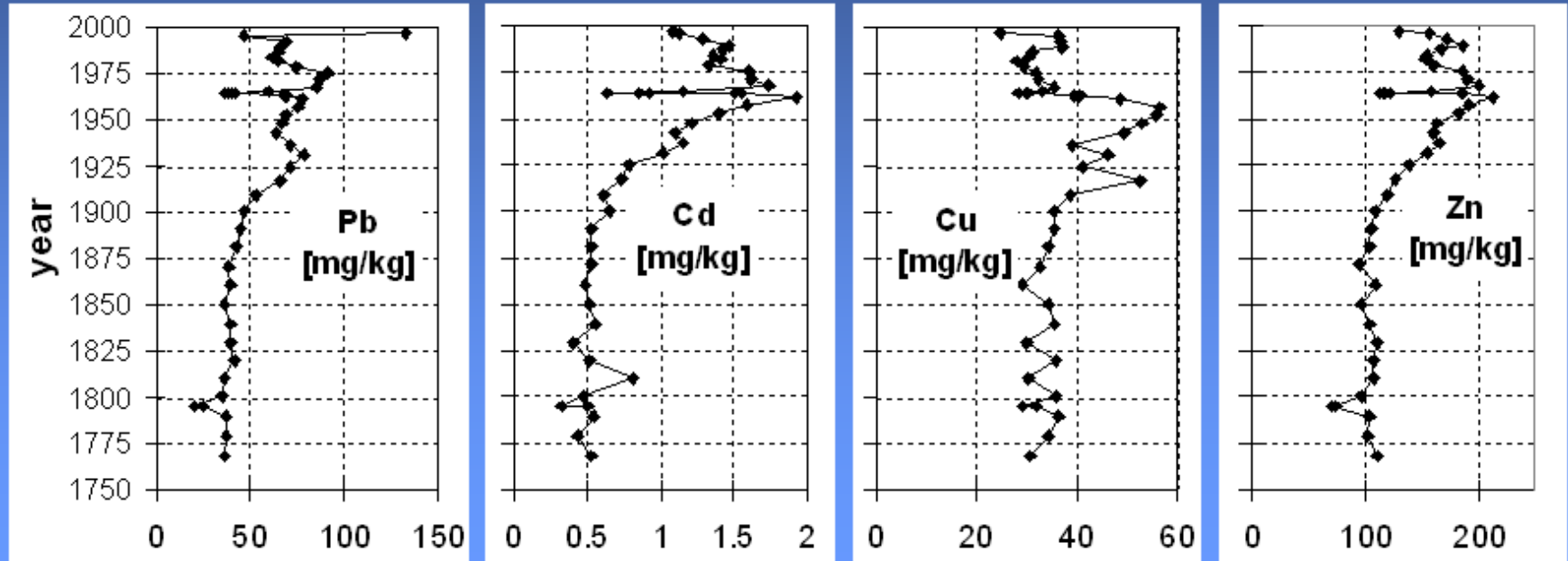
Mestrado em Engenharia do Ambiente

# Elementos metálicos vestigiais (EMV)

- Os metais presentes em concentrações vestigiais são **elementos fortemente dispersos** na crosta terrestre.
- No entanto, as **principais fontes** responsáveis pela presença destes elementos no ambiente são de origem **antropogénica**, como por exemplo os efluentes derivados das actividades urbana, industrial e agrícola.
- Os metais vestigiais são, dos poluentes associados à industrialização, uns dos mais **preocupantes a nível ambiental visto que não são biodegradáveis**, são facilmente **acumulados** e são **tóxicos** mesmo quando presentes em níveis de concentração baixos.

# Elementos metálicos vestigiais (EMV)

Variação da concentração total em Pb, Cd, Cu e Zn num lago próximo de uma zona industrial (Fonte: BRGM-France)



Valores constantes até 1875: base geoquímica

Aumento até 1950-1960: industrialização

Diminuição a partir de 1975 devido a substituição dos EMV nos produtos de grande consumo (combustíveis, baterias...) por compostos orgânicos degradáveis e maior controlo das emissões de EMV

# Elementos metálicos vestigiais (EMV)

Entre os vários metais vestigiais existentes, podem destacar-se - **o cobre, o cádmio e o chumbo** – por serem bastante utilizados tanto na **indústria** como na **agricultura** e devido ao seu comportamento químico e **potencialidades tóxicas**.

O fluxo natural e antropogénico de metais vestigiais termina, na maior parte dos casos, nos **efluentes líquidos**, contaminando, de seguida, as **águas superficiais e subterrâneas**. Finalmente, são transferidos para as **fases sólidas, nomeadamente os sedimentos**, nas quais se irão acumular. Os metais vestigiais apresentam, portanto, concentrações nas águas naturais, geralmente, inferiores as concentrações encontradas nos sedimentos (Stumm e Morgan, 1995). Estes valores são muito variáveis mediante as condições hidrológicas e geográficas, o grau de industrialização e de actividade agrícola.

# Elementos metálicos vestigiais (EMV)

Concentração de Cd, Cu e Pb em vários compartimentos ambientais (*Ademe, 1995; Stumm e Morgan, 1995*) - M. S.: Material Seco.

	Cu	Pb	Cd
Ribeiras ( $\mu\text{g.L}^{-1}$ )	0,5 – 50	0,5 – 4,1	0,1 – 10000
Lagos ( $\mu\text{g.L}^{-1}$ )	5 – 20	0,05 – 1	0,04 – 0,1
Lençóis de água ( $\mu\text{g.L}^{-1}$ )	20 – 100	12 – 200	3 – 20
Oceano Pacífico ( $\mu\text{g.L}^{-1}$ )	0,5 – 5	0,005 – 0,08	0,01 – 1
Efluentes urbanos ( $\mu\text{g.L}^{-1}$ )	0,1 – 36500	51 – 630	3 – 2140
Lamas ( $\text{mg.kg}^{-1}$ de M. S.)	180 – 8100	1 – 11600	5 – 70
Solos ( $\text{mg.kg}^{-1}$ de M. S.)	13 – 30	2 – 44	0,08 – 0,53
Sedimentos ( $\text{mg.kg}^{-1}$ de M. S.)	14 - 109	7 - 140	0,02 – 0,065

# Elementos metálicos vestigiais (EMV)

## O cobre

- Pouco abundante na crosta terrestre ( $7 \times 10^{-3}$  % da litosfera) onde existe sob a forma de **óxido  $Cu_2O$** , **carbonato  $Cu_2CO_3(OH)_2$** , **sulfureto  $Cu_2S$**  e, **essencialmente, sob a forma de  $CuFeS_2$** .
- Muito usado tanto na **indústria**, devido às suas propriedades de condutividade eléctrica e térmica, como na **agricultura**, pelas propriedades insecticidas e anti-sépticas dos seus sais.
- Faz parte dos **oligo-elementos necessários** ao bom funcionamento do metabolismo humano.
- Desta forma só pode ser considerado **tóxico quando a sua concentração ultrapassa o limite máximo de assimilação pelo organismo**.

# Elementos metálicos vestigiais (EMV)

## O chumbo

- Representa  $2 \times 10^{-4}$  % da litosfera e encontra-se principalmente sob a **forma de sulfureto PbS e de carbonato PbCO<sub>3</sub>**
- É muito usado na **indústria metalúrgica**, mas a sua maior utilização é no processo de fabrico dos **acumuladores e baterias**.
- Não sendo um elemento essencial à vida dos organismos, o chumbo apresenta **apenas efeitos tóxicos**; é, nomeadamente, responsável pelo saturnismo e pode provocar deficiências intelectuais.

# Elementos metálicos vestigiais (EMV)

## O cádmio

- Elemento muito disperso em toda a litosfera mas em quantidades muito baixas ( $2 \times 10^{-5}$  %)
- Encontra-se principalmente **associado a outros metais na forma de óxidos e de sulfuretos**
- As principais fontes de poluição pelo cádmio são:
  - uma **poluição indirecta ligada às actividades mineiras e metalúrgicas**
  - uma **poluição directa** devida à utilização do cádmio pelas suas propriedades físicas, químicas e electroquímicas, como por exemplo em **baterias**.
- Como no caso do chumbo, o cádmio apresenta **apenas efeitos tóxicos** e pode, em particular, ao acumular-se nos rins, provocar graves disfunções

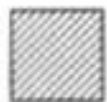


# Noção de catiões duros e catiões moles

- Catiões A « duros »:
  - ✓ Configuração electrónica de um gás nobre
  - ✓ Interações maioritariamente electrostáticas com aniões duros
  - ✓ Forma essencialmente ligações iónicas não covalentes
  - ✓ Exemplos:  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{++}$ ,  $\text{F}^-$ ,  $\text{Cl}^-$
- Catiões B « moles »:
  - ✓ Configuração electrónica com 10 ou 12 electrões periféricos
  - ✓ Pode estabelecer interações de tipo covalente e têm preferência para os aniões moles como S, N, moléculas biológicas
  - ✓ Exemplos:  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Hg}^{2+}$ .

# Noção de catiões duros e catiões moles

I		II		III		IV		V		VI					
Li	Be									B	C	N			
Na	Mg									Al	Si	P	S		
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr <sup>III</sup> <sub>VI</sub>	Mn <sup>II</sup> <sub>IV</sub>	Fe <sup>II</sup> <sub>III</sub>	Co <sup>II</sup>	Ni <sup>II</sup>	Cu <sup>I</sup> <sub>II</sub>	Zn	Ga	Ge	As <sup>III</sup> <sub>V</sub>	Se <sup>IV</sup> <sub>VI</sub>
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo					Ag <sup>I</sup>	Cd	In	Sn	Sb <sup>III</sup> <sub>V</sub>	Te
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W					Au <sup>I</sup> <sub>III</sub>	Hg	Tl <sup>I</sup> <sub>III</sub>	Pb <sup>II</sup>	Bi <sup>III</sup>	



Catiões A



Catiões B



Espécies hidrolisadas



Catiões com  
carácter A  
predominante



Catiões com  
carácter B  
predominante

# Toxicidade dos EMV

A toxicidade dos EMV depende de:

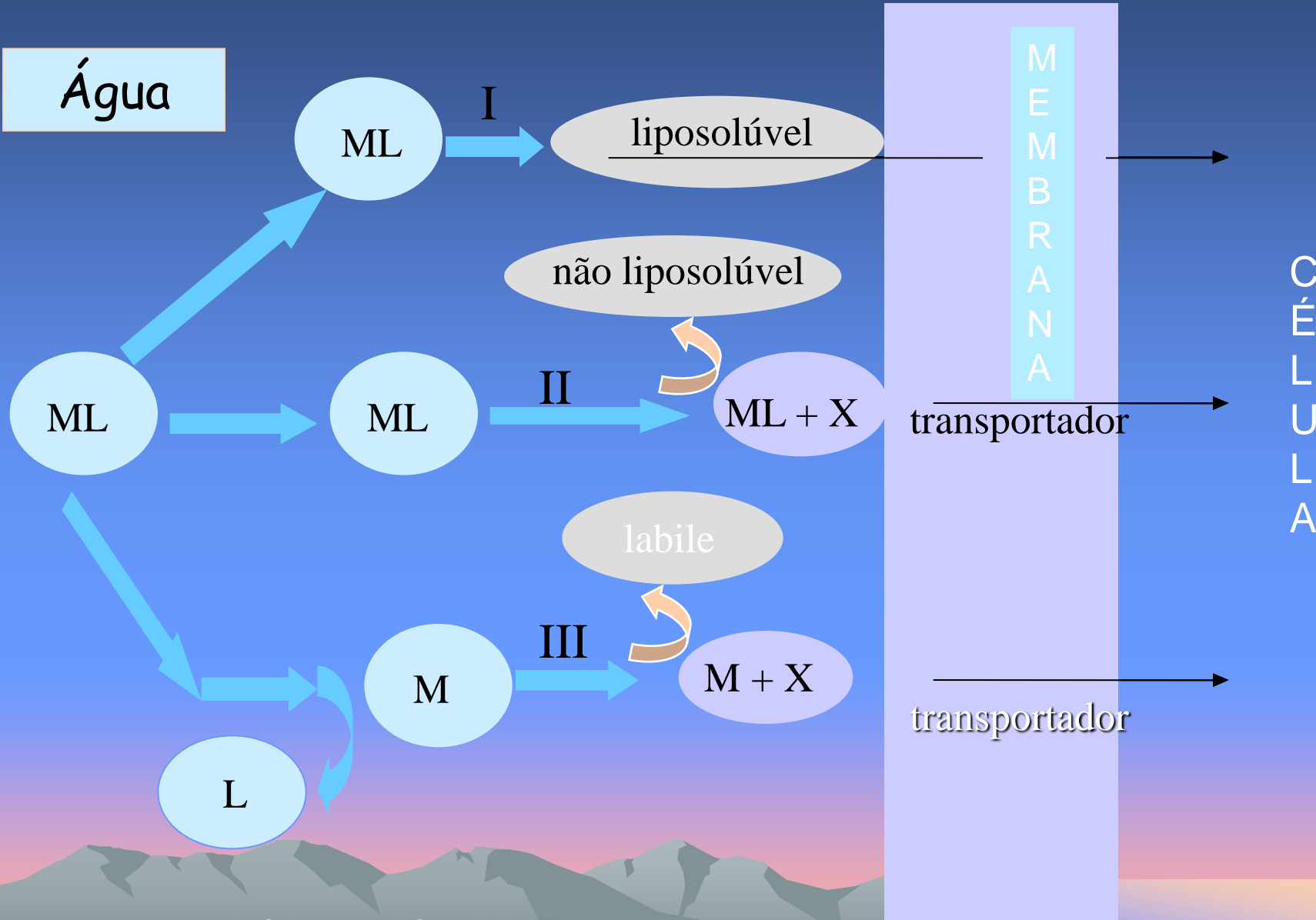
(1) A sua bio-assimilação: Capacidade de passar as membranas celulares, complexar grupos funcionais existentes nos organismos vivos (grande dependência do conceito de iões moles ou duros)

(2) A sua mobilidade que por sua vez depende de:

- ✓ Sua solubilidade (precipitação, complexação...)
- ✓ Sua adsorção sobre substratos minerais ou orgânicos
- ✓ Nalguns casos do seu estado de oxido - redução ( $\text{Cr}^{\text{III}}$  ,  $\text{U}^{\text{IV}}$  são imóveis enquanto que  $\text{Cr}^{\text{VI}}$  ,  $\text{U}^{\text{VI}}$  são móveis... )

(3) Sua concentração total no meio.

# Processo de intoxicação de uma célula



# Estado dos EMV

Catão livre

Oxianião livre

Complexo labile

Complexo non labile

Organometálico

Dissolvido

Coloidal

Adsorvido numa  
partícula ou  
membrana

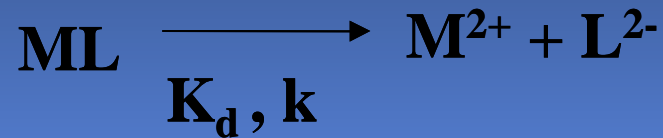
Metabolizado



**Diferenças de  
Toxicidade, Biodisponibilidade, Bioacumulação e Mobilidade**

# Labilidade do complexos metálicos

Labilidade: capacidade do complexo metálico em libertar o catião livre:



Um complexo será dito labile se a libertação do catião ocorrer a velocidade requerida e não labile se esta for desprezável a escala de tempo do processo considerado (medição, absorção, intoxicação...)

# Noção de iões livres

“A forma livre de um EMV é a forma com maior capacidade de penetração nas membranas celulares e portanto deveria também ser a forma mais tóxica”

**Verdadeiro** para a maioria do metais pesados:  $Cd^{+2}$ ,  $Cu^{+2}$ ,  $Ni^{+2}$ ,  $Pb^{+2}$ ...

**MAS** existem EMV para quais formas complexadas são mais bio-assimiláveis:

exemplo:  $Hg\text{-org} \ggg Hg^{+2}$

# Complexação de EMV

## Complexação entre um metal M e um ligando L:



$$K = [ML] / ([M] \times [L])$$



## Pode ocorrer coordenação múltipla de ligandos:



$$K = [ML_2] / ([M] \times [L]^2)$$



## É também necessário considerar as reacções ácido-base de cada elemento:



protonação



hidrolise



“



“



“





# Complexação de EMV

## Sistematização

Dois tipos de equação

1) Complexação e ácido-base:

$$K_1 = ML / M \cdot L; K_2 = H \cdot L / LH; K_x = Me_4(OH)_4 \cdot H^4 / Me^4 \text{ etc.}$$

2) Balanço de massa:

$$L_{\text{tot}} = L + HL + ML + 2 ML_2$$

$$Me_{\text{tot}} = Me + MeL + ML_2 + Me(OH) + Me(OH)_2 + Me(OH)_3 + Me_4(OH)_4$$

$$H_{\text{tot}} = H + L + MeOH + 2 Me(OH)_2 + 3 Me(OH)_3 + 4 Me_4(OH)_4 + OH$$

**L, Me et H são os 3 actores principais que permitem definir as espécies químicas existentes no sistema**

# Principais ligandos

## Ligandos orgânicos dissolvidos:

R-COOH carboxílico, Ar-OH fenol, R-NH<sub>2</sub> Amina

Estes ligandos podem aumentar a fracção solúvel (e móvel!) dos EMV

## Ligandos Inorgânicos dissolvidos:

✓ CO<sub>3</sub><sup>-2</sup> Carbonato, S<sup>-2</sup> sulfureto, PO<sub>4</sub><sup>-3</sup> fosfato, OH<sup>-</sup> hidróxilo (água)

Formação de precipitado : concentração de complexos dissolvidos muito baixa

✓ CdCO<sub>3(aq)</sub>, Zn(OH)<sub>2(aq)</sub>, FeS<sub>2(aq)</sub>, Fe(OH)<sub>3(aq)</sub>, Al(OH)<sub>3(aq)</sub>

Estes ligandos reduzem as concentrações de EMV nas águas porque precipitam: CdCO<sub>3(s)</sub> Otavite, Zn(OH)<sub>2(s)</sub> Zincite, FeS<sub>2(s)</sub> Pyrite, Fe(OH)<sub>3(s)</sub> Ferrihydrite (+Hematite, Goethite etc. après déhydratation), Al(OH)<sub>3(s)</sub> Gibbsite etc.

✓ Ligandos inorgânicos que formam complexos solúveis:

Cl<sup>-</sup> :      Cu<sup>+2</sup> + Cl<sup>-</sup> ⇌ CuCl<sup>+</sup> ;      Fe<sup>+3</sup> + 2 Cl<sup>-</sup> ⇌ FeCl<sub>2</sub><sup>+</sup> etc.

## Ligandos de superfície (não dissolvidos, i.e. imóveis):

≡FeOH, ≡MnOH, ≡COOH, ≡NH etc.    ≡ simboliza a ligação a um sólido

Argilas, óxidos de Fe & Mn, microrganismos bactérias, fungos, MO degradada:

Reação tipo: ≡FeOH + Cd<sup>+2</sup> ⇌ ≡FeOCd<sup>+</sup> + H<sup>+</sup> ;

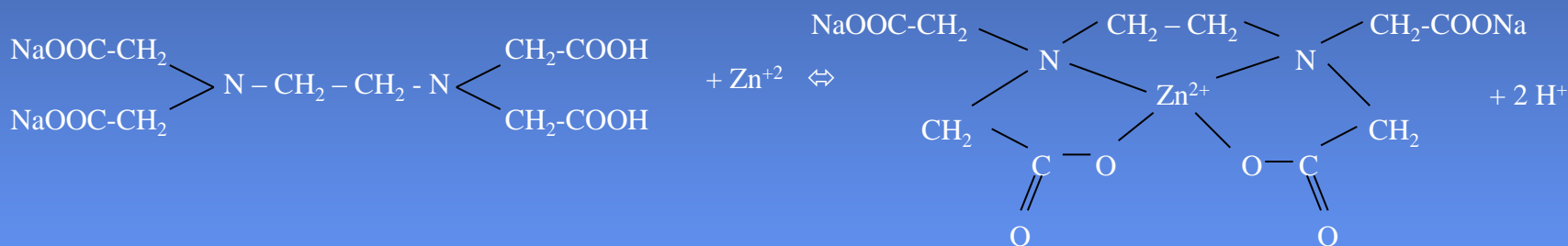
# Complexação de EMV

## Complexação em solução (ligandos orgânicos)

Complexo...

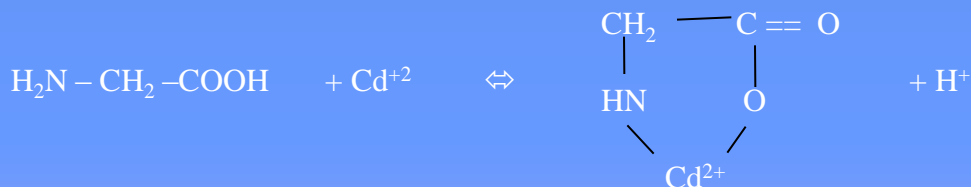
**Forte**

**EDTA: ligando muito forte**



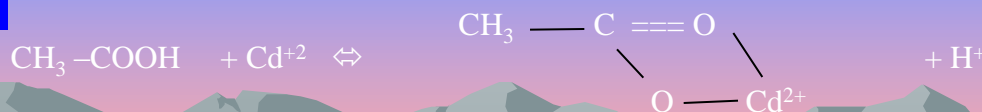
**Médio**

**Glicina: aminoácido,**



**Fraco**

**Acetato**

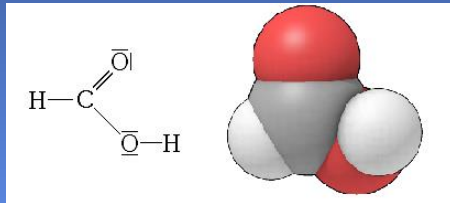


# Complexação de EMV

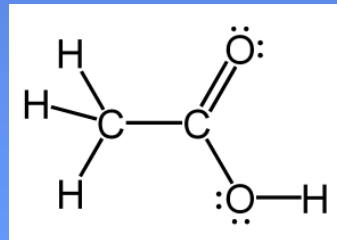
## Pequenos ligandos carboxílicos (R-COOH)

Ácidos monocarboxílicos  
>>> complexantes fracos

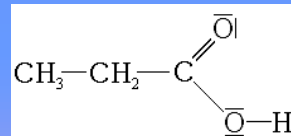
Ácido fórmico  
HCOOH



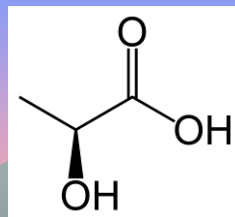
Ácido acético  
CH<sub>3</sub>-COOH



Ácido propiónico  
CH<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub>-COOH



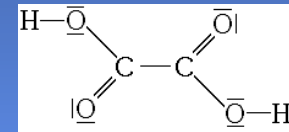
Ácido láctico  
CH<sub>3</sub>-CH(OH)-COOH



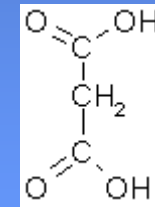
Ácidos dicarboxílicos

>>> complexantes médios (quelatos)

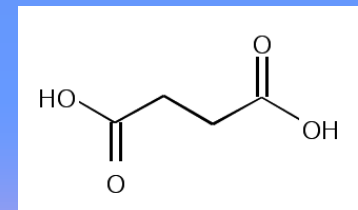
Ácido oxálico  
HOOC-COOH



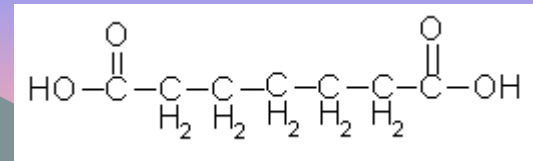
Ácido malónico  
HOOC-CH<sub>2</sub>-COOH



HOOC-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-COOH

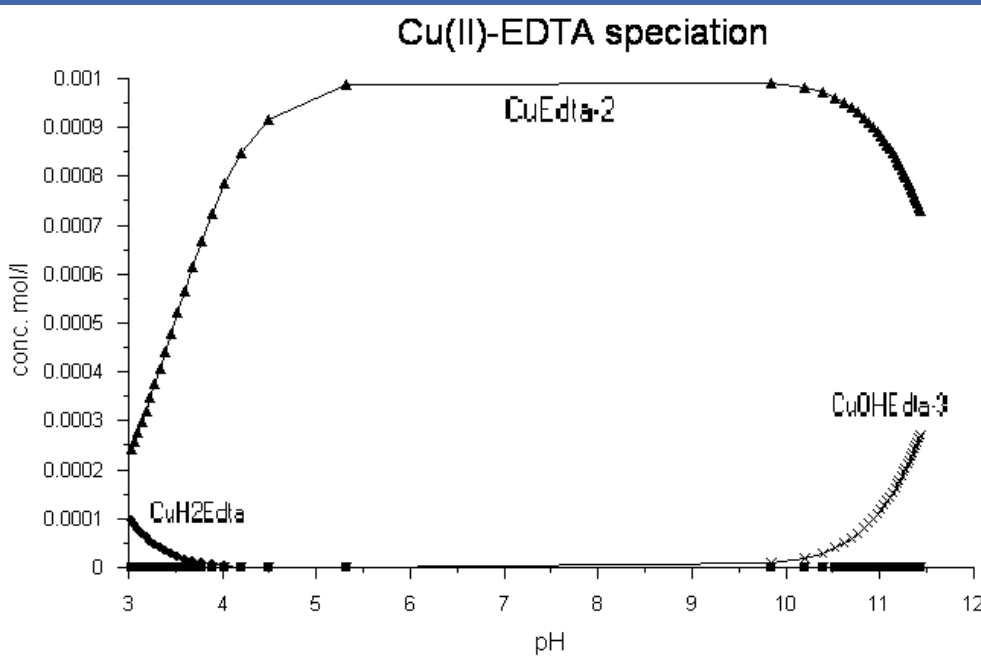


HOOC(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>-COOH

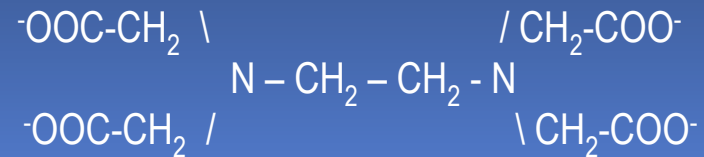


# Complexação de EMV

## Comparação da complexação do $\text{Cu}^{2+}$ por ligandos fortes e fracos



EDTA Ethylènediaminotetraacetic acid  $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_8^{4-}$



$\text{Cu}_{\text{tot}} = \text{EDTA}_{\text{tot}} = 1 \text{ mmol/l}$

### Acid-base species

$\text{Edta-4} = \text{Edta-4}$  ;  $\log_k = 0$

$\text{Edta-4} + \text{H}^+ = \text{HEdta-3}$  ;  $\log_k = 10.948$

$\text{Edta-4} + 2 \text{H}^+ = \text{H}_2\text{Edta-2}$  ;  $\log_k = 17.221$

$\text{Edta-4} + 3 \text{H}^+ = \text{H}_3\text{Edta-}$  ;  $\log_k = 20.338$

$\text{Edta-4} + 4 \text{H}^+ = \text{H}_4\text{Edta}$  ;  $\log_k = 22.552$

$\text{Edta-4} + 5 \text{H}^+ = \text{H}_5\text{Edta}^+$  ;  $\log_k = 24.052$

### Cu species

$\text{Edta-4} + \text{Cu}^{+2} = \text{CuEdta-2}$  ;  $\log_k = 20.489$

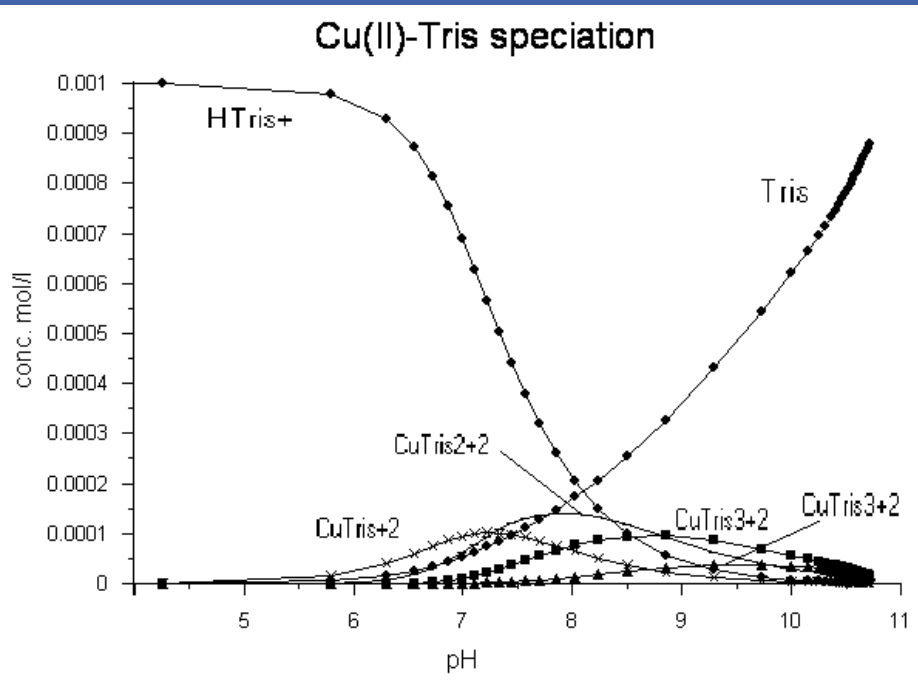
$\text{Edta-4} + \text{H}^+ + \text{Cu}^{+2} = \text{CuHEdta-1}$  ;  $\log_k = 24.016$

$\text{Edta-4} + 2 \text{H}^+ + \text{Cu}^{+2} = \text{CuH}_2\text{Edta}$  ;  $\log_k = 26.223$

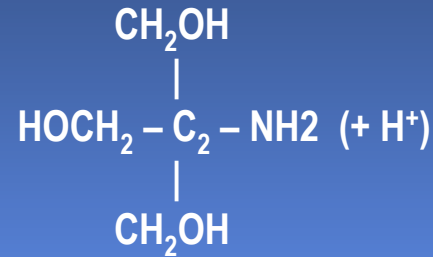
$\text{Edta-4} + \text{Cu}^{+2} + \text{H}_2\text{O} - \text{H}^+ = \text{CuOHEdta-3}$  ;  $\log_k = 8.445$

# Complexação de EMV

## Comparação da complexação do $\text{Cu}^{2+}$ por ligandos fortes e fracos



TRIS (Tris-(hydroxyméthyle)aminométhane  $\text{C}_4\text{O}_3\text{NH}_{11}$ )



$\text{Cu}_{\text{tot}} = \text{Tris}_{\text{tot}} = 1 \text{ mmol/l,}$

### Acid-base species

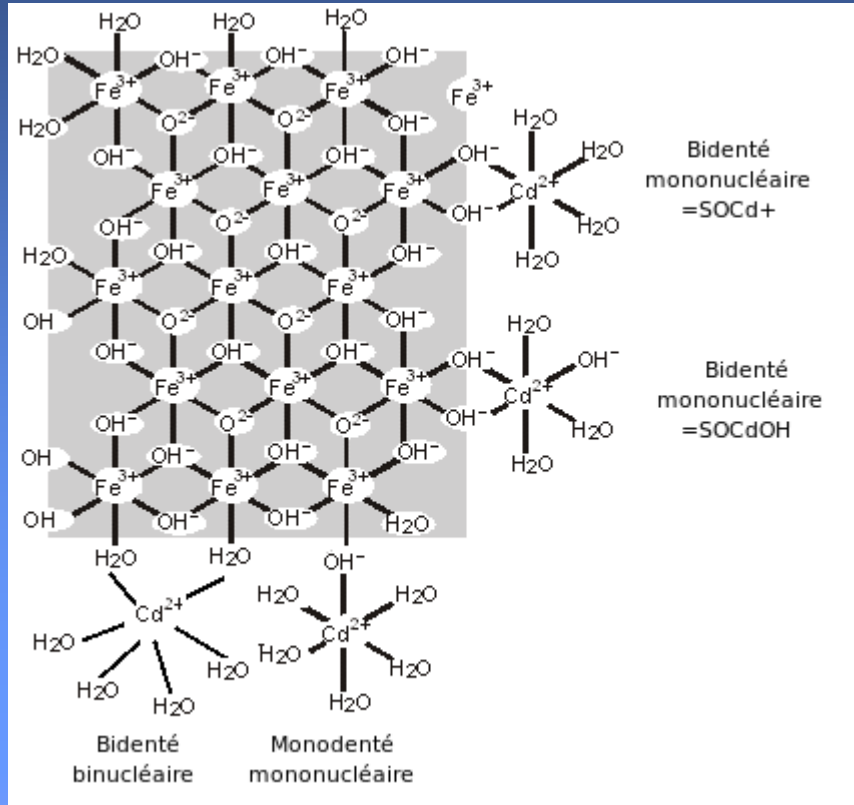
Tris = Tris ;  $\log_k = 0$   
 Tris +  $\text{H}^+$  = HTTris+ ;  $\log_k = 8.073$

### Cu species

Tris +  $\text{Cu}^{2+}$  = CuTris+2 ;  $\log_k = 3.5$   
 2 Tris +  $\text{Cu}^{2+}$  = CuTris2+2 ;  $\log_k = 7.6$   
 3 Tris +  $\text{Cu}^{2+}$  = CuTris3+2 ;  $\log_k = 11.1$   
 4 Tris +  $\text{Cu}^{2+}$  = CuTris4+2 ;  $\log_k = 14.1$

# Complexação de EMV

## Adsorção de superfície



## Complexação de Cd<sup>2+</sup>



## Reacções ácido-base



## Reacções ácido - base do Cd (Hidrólise)



...

Resulta um jogo complexo de reacções!!!

# Complexação de EMV

## Adsorção de superfície- isotérmicas de adsorção

- A isotérmica de adsorção representa a **quantidade de EMV adsorvido em função da concentração de equilíbrio do EMV**.
- Para se construir uma isotérmica de adsorção, coloca-se em contacto com a superfície de adsorção várias soluções contendo o EMV em diferentes concentrações iniciais, e aguarda-se até o equilíbrio ser restabelecido mantendo a temperatura constante: determina-se assim a quantidade de material adsorvido.
- No processo de adsorção, o pH, a temperatura e o tipo de material adsorvente são parâmetros que influenciam a forma da isotérmica. O comportamento gráfico das isotérmicas pode apresentar-se de várias formas, fornecendo informações importantes sobre o modelo matemático que o representa.
- Os **modelos de isotérmica de Langmuir e de Freundlich** são os mais utilizados na literatura.



# Complexação de EMV

## Adsorção de superfície: modelo de Langmuir

O modelo de isotermica de Langmuir assume que **todas as forças que actuam na adsorção são similares àquelas que envolvem uma reacção química e que a sorção se resume em uma única camada de EMV sobre a superfície das partículas sólidas.**

A expressão linear de Langmuir

é: 
$$C_e/q_e = 1/Q_0 \cdot b + C_e/Q_0$$

com  $C_e$  a concentração do metal no equilíbrio ( $\text{mg L}^{-1}$ ),

$q_e$  a quantidade adsorvida ( $\text{mg g}^{-1}$ ),

$Q_0$  ( $\text{mg g}^{-1}$ ) e  $b$  ( $\text{L mg}^{-1}$ ) constantes

relacionadas com a capacidade de

adsorção máxima e energia de adsorção, respectivamente.

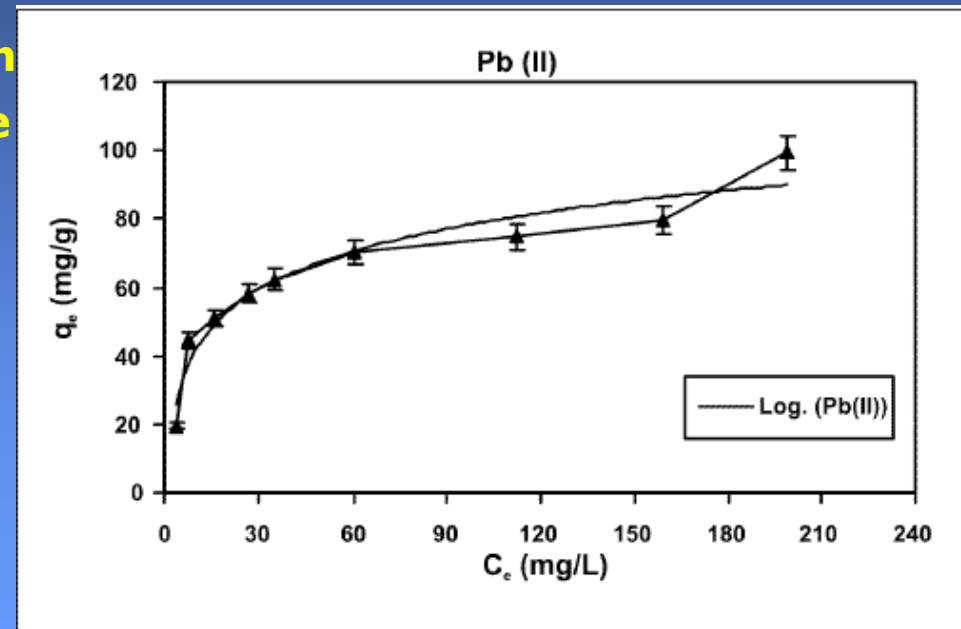
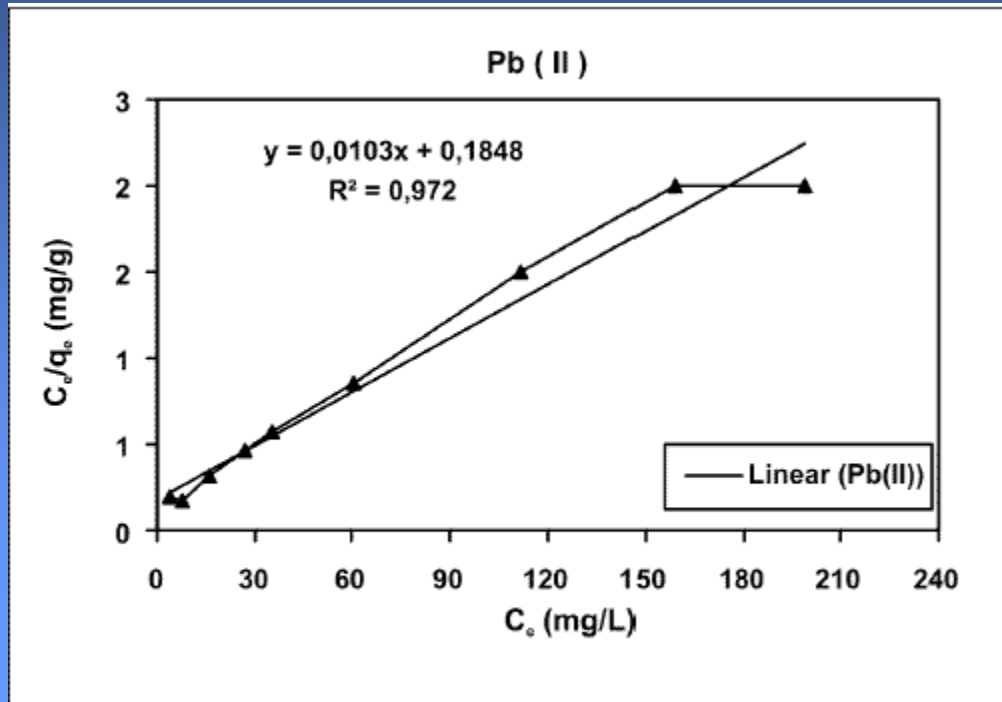


Figura 4 - Isoterma de adsorção para o Pb(II) em *R. opacus* (concentração de biomassa:  $1 \text{ g.L}^{-1}$ ; pH:5,0; velocidade de agitação: 150 rpm; tempo de contacto: 4 h).

Bueno, Belenia Medina et al. *Remoção de Pb(II) de soluções aquosas por Biossorção em R. opacus*. Rem: Rev. Esc. Minas, Dez 2009, vol.62, no.4, p.487-494. ISSN 0370-4467

# Complexação de EMV

## Adsorção de superfície: modelo de Langmuir



Bueno, Belenia Medina et al. *Remoção de Pb(II) de soluções aquosas por Bioadsorção em R. opacus*. Rem: Rev. Esc. Minas, Dez 2009, vol.62, no.4, p.487-494. ISSN 0370-4467

Figura 5 - Linearização da Isoterma de Langmuir para o Pb(II) em *R. opacus*.

O gráfico linear  $C_e/q_e$  vs  $C_e$  confirma a validade do modelo de Langmuir para o processo. A equação de recta obtida apresenta coeficiente angular correspondente a  $1/Q_0$  e coeficiente linear correspondente a  $1/Q_0 b$ .

# Complexação de EMV

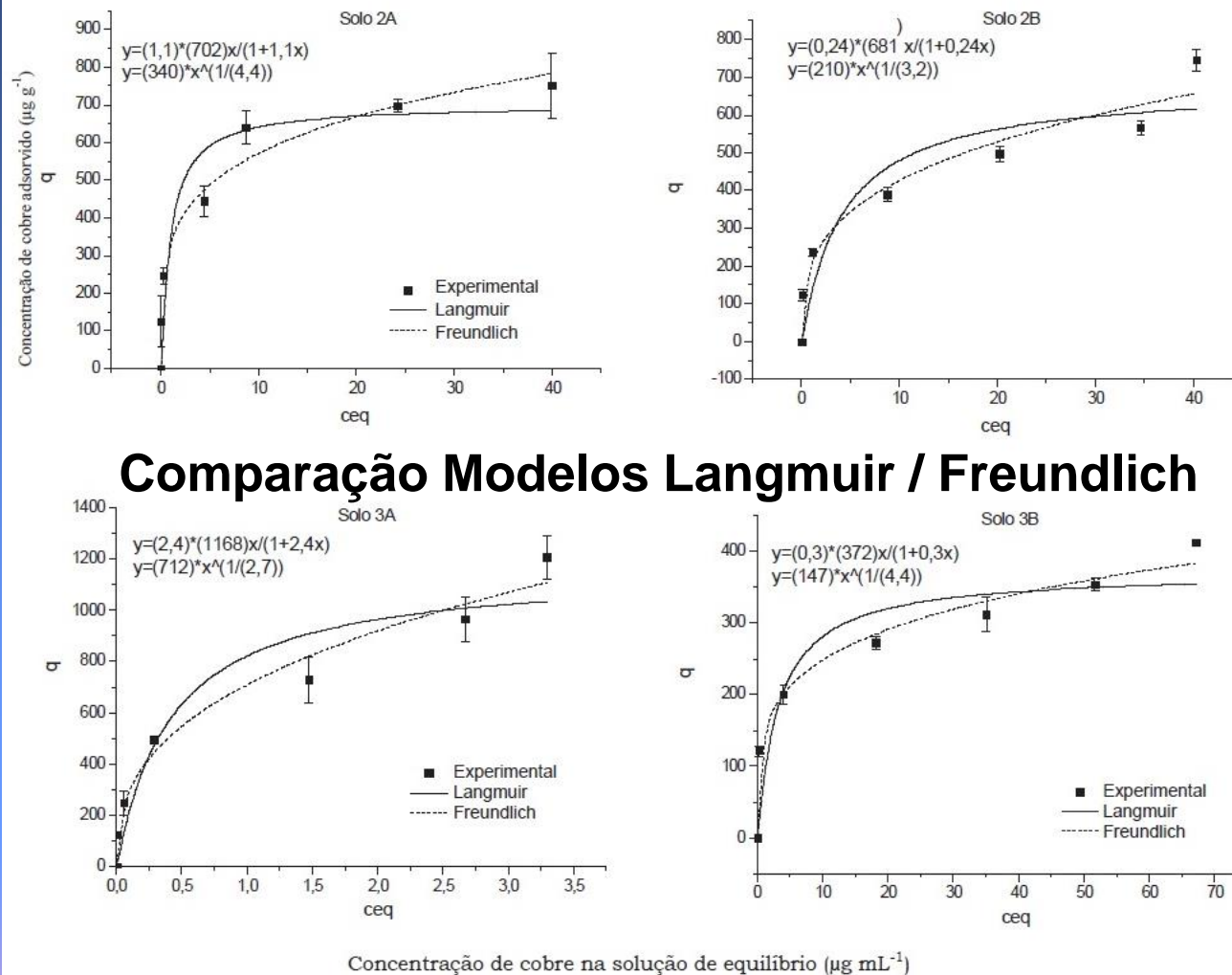
## Adsorção de superfície: modelo de Freundlich

O modelo de isoterma de Freundlich considera que **a adsorção ocorre em multi-camadas e é útil para descrever a adsorção em superfícies altamente heterogêneas**. A forma linear da Equação de Freundlich é dada pela equação:

$$\log q_e = \log K_f + 1/n \log C_e$$

sendo  $K_f$  ( $\text{mg g}^{-1}$ ) e  $n$  constantes relacionadas com a capacidade de adsorção. Os valores de  $K_f$  e  $n$  podem ser obtidos pela intersecção e inclinação do gráfico linear de  $\log q_e$  vs  $\log C_e$ . O valor de  $n$  entre 2 e 10 indica adsorção favorável.

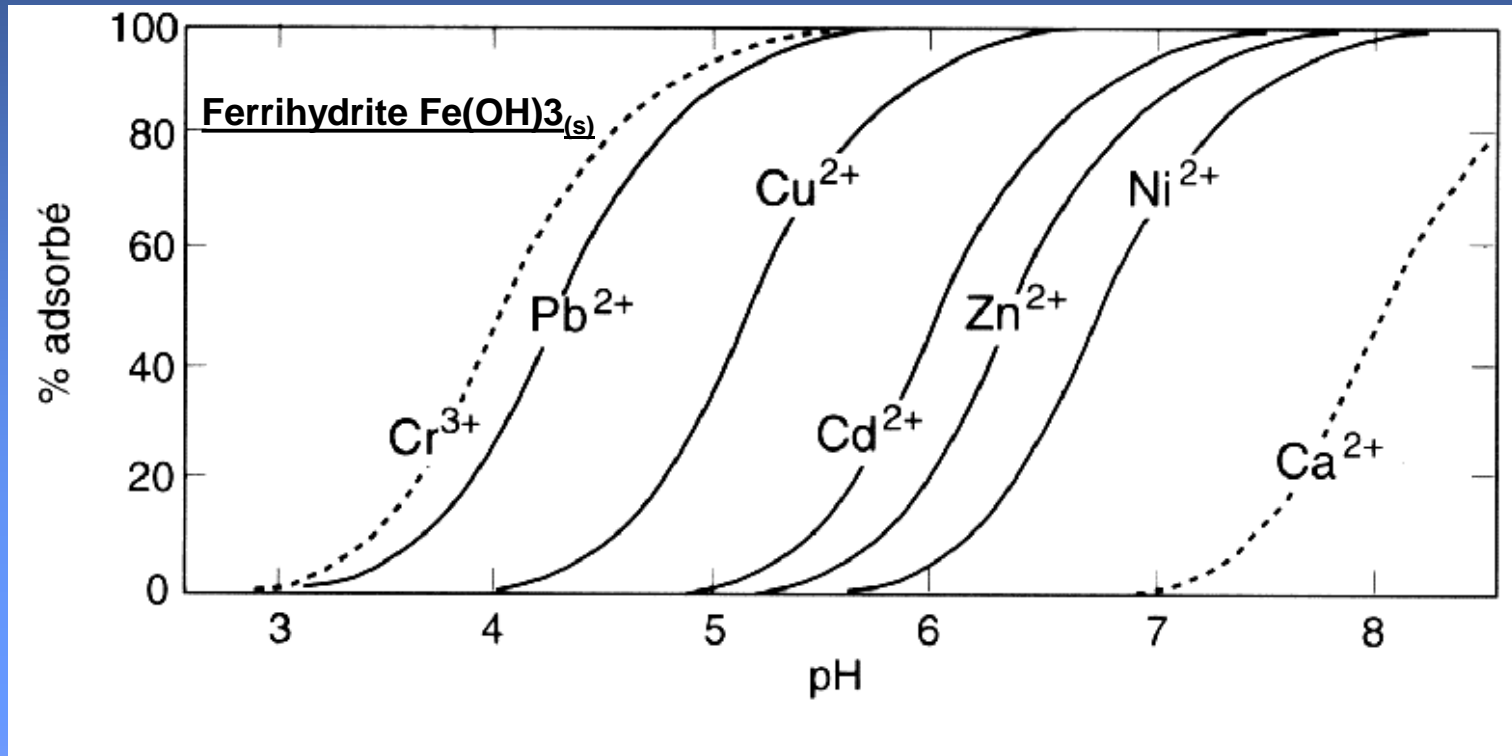
# Complexação de EMV



**Figura 1.** Curvas de adsorção de cobre para Latossolo Vermelho distrófico t pico (1A e 1B), Chernossolo Argilúvico Carbonático saprolítico (2A e 2B) e Cambissolo Háplico Tb eutrófico latossólico (3A e 3B) estimadas pelos modelos de Langmuir e de Freundlich.

# Complexação de EMV

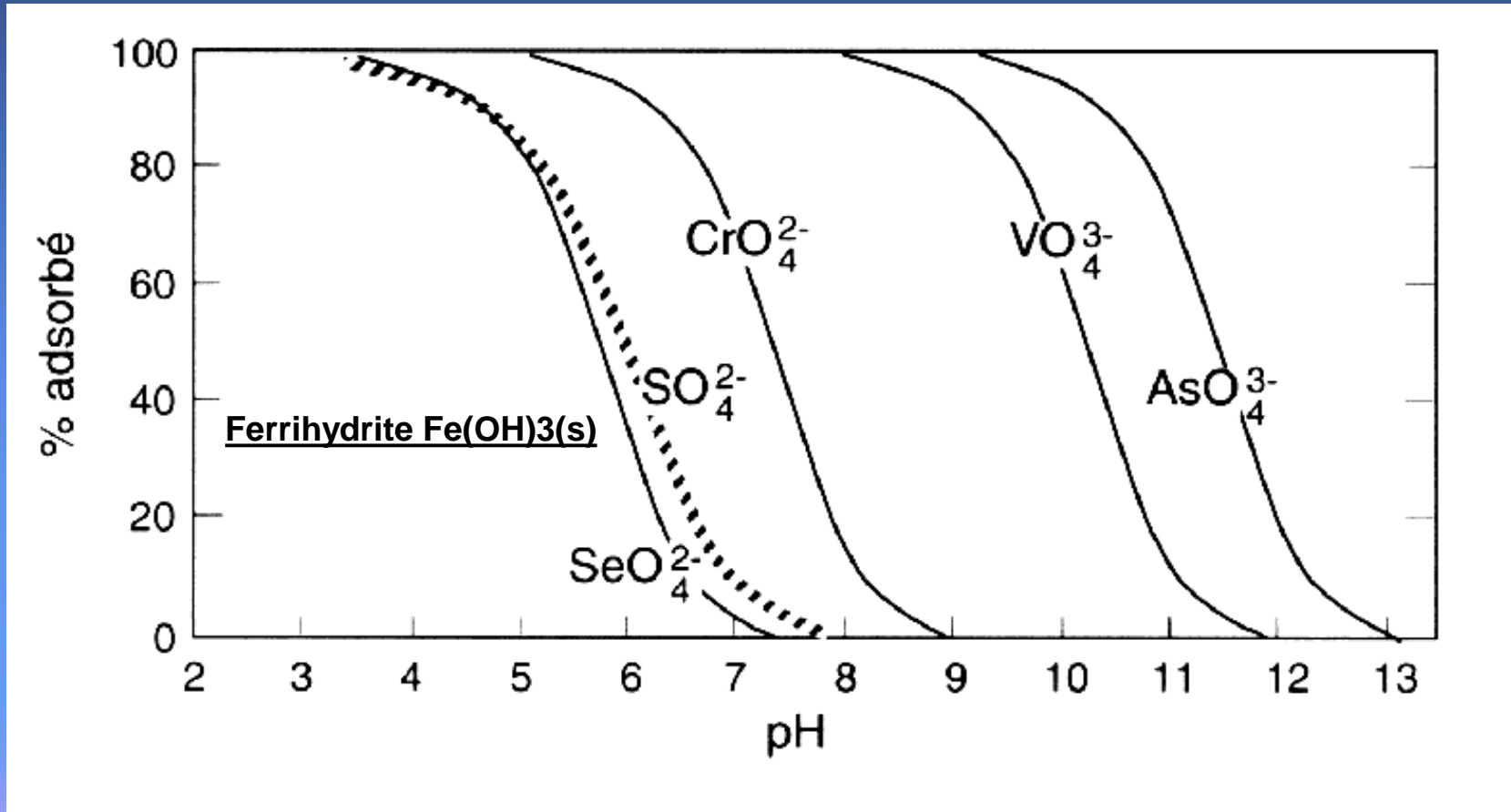
## Adsorção de superfície



**Adsorção fraca a pH baixo: competição cátion-protão**

# Complexação de EMV

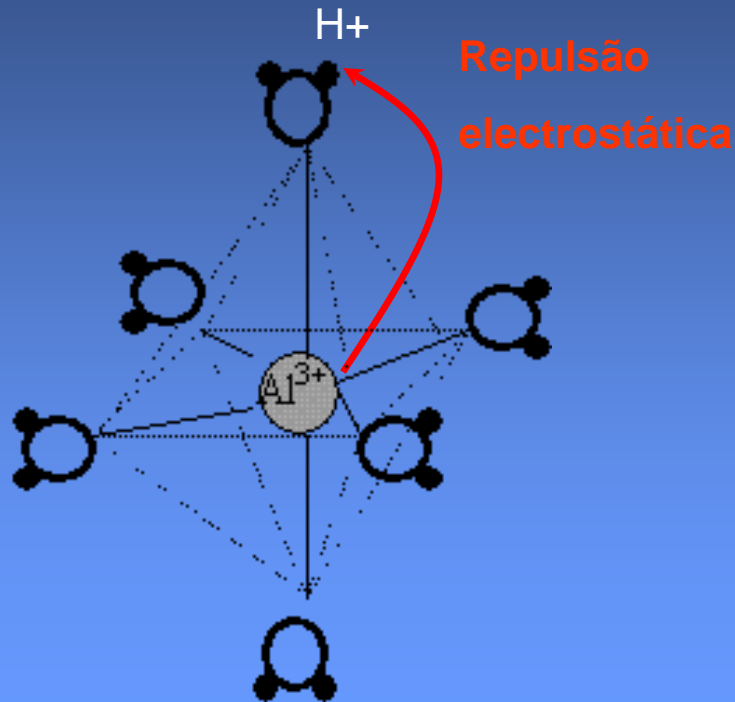
## Adsorção de superfície



**Adsorção fraca a pH alto: competição aniões-OH<sup>-</sup>**

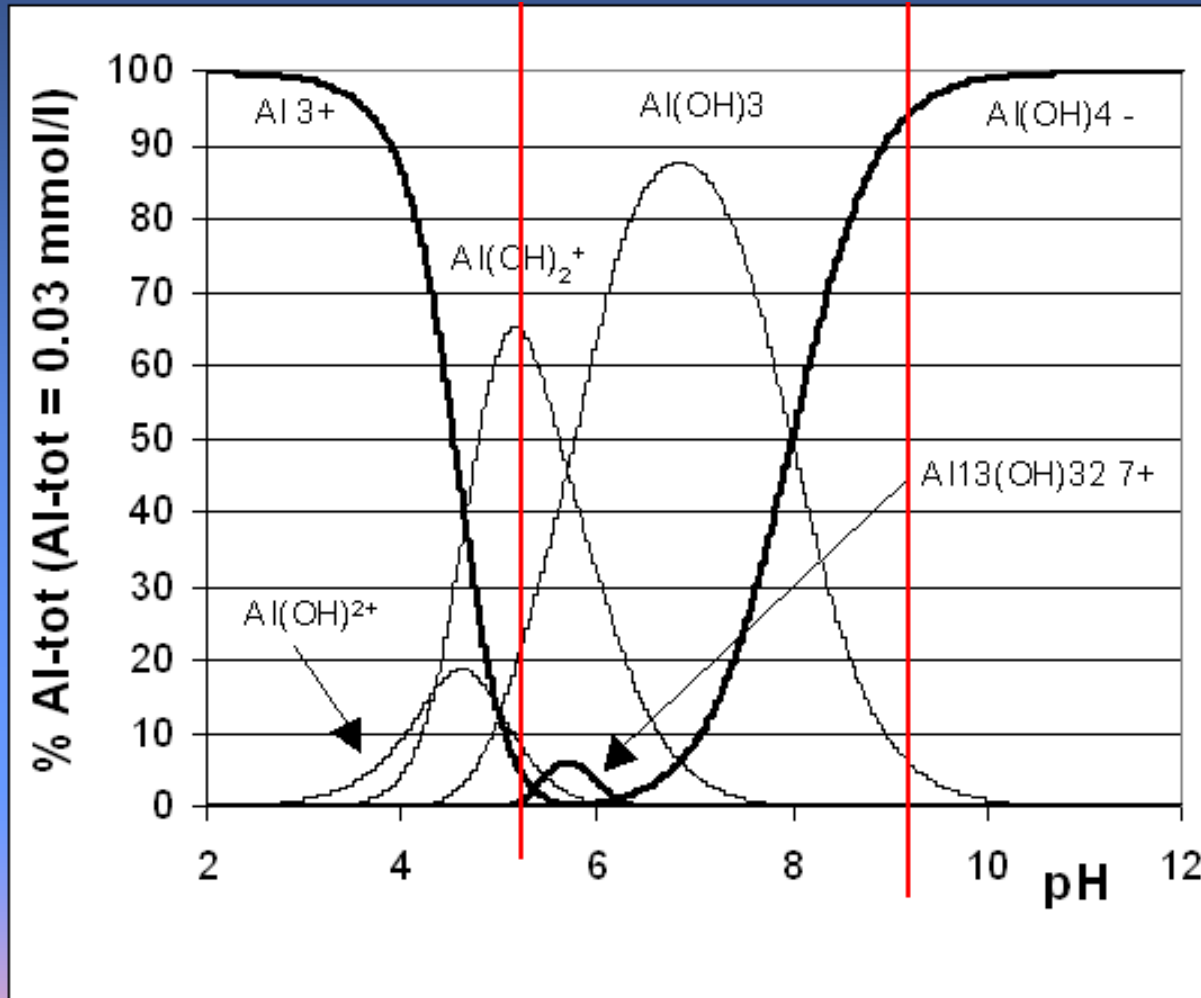
# Hidrolise

## Reacções ácido-base dos EMV



pH baixo

pH alto



\* Hidrolise aumenta com pH

\* Carga do complexo:

- positiva à pH ácido,
- neutro à pH intermédio
- negativa à pH básico.



# Solubilização-Precipitação

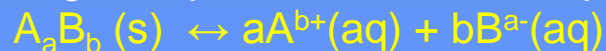
Quando um sal se dissolve, ele dissocia-se, e os iões que o constituem passam a existir na solução formada.



A solubilidade (s) de um sal é a quantidade máxima de um soluto (sal) que é possível dissolver num determinado solvente para obter um litro de solução saturada, a uma dada temperatura.

## Produto de solubilidade

Quando a uma solução saturada é adicionada mais uma quantidade do sal que a originou, passa a existir um equilíbrio entre a fase sólida (sal) e a aquosa (iões do sal):



A este equilíbrio chama-se equilíbrio de solubilidade, e a constante de equilíbrio passa a ser chamada produto de solubilidade,  $K_s$ . O produto de solubilidade é igual ao produto das concentrações dos iões na solução saturada, elevadas aos coeficientes estequiométricos da reacção do equilíbrio:

$$K_s = [\text{A}^{b+}]_e^a \cdot [\text{B}^{a-}]_e^b$$

A constante de solubilidade só depende da temperatura.

Constantes de solubilidade com valores baixos são representativas de sais pouco solúveis.

# Solubilização-Precipitação

## Formação de precipitados

O **quociente da reacção, Q ou X** é o produto das concentrações dos iões presentes numa solução, elevadas aos coeficientes estequiométricos da equação de dissolução.

Comparando o valor de Q com o valor de  $K_s$ , se:

- ✓  $Q < K_s$  - a solução é insaturada, não há formação de precipitado
- ✓  $Q = K_s$  - a solução está saturada;
- ✓  $Q > K_s$  - a solução está sobressaturada, há formação de precipitado do sal até que  $Q = K_s$

# Principais ligandos nos solos

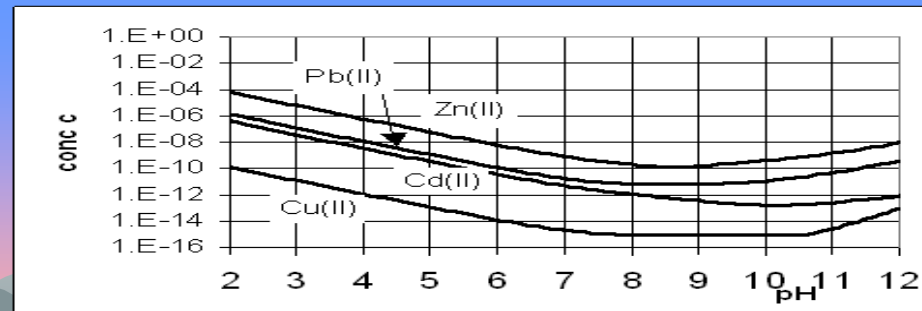
Hídridos ( $\text{OH}^-$ )

Carbonatos ( $\text{CO}_3^{-2}$ )

Fosfatos ( $\text{PO}_4^{-3}$ )

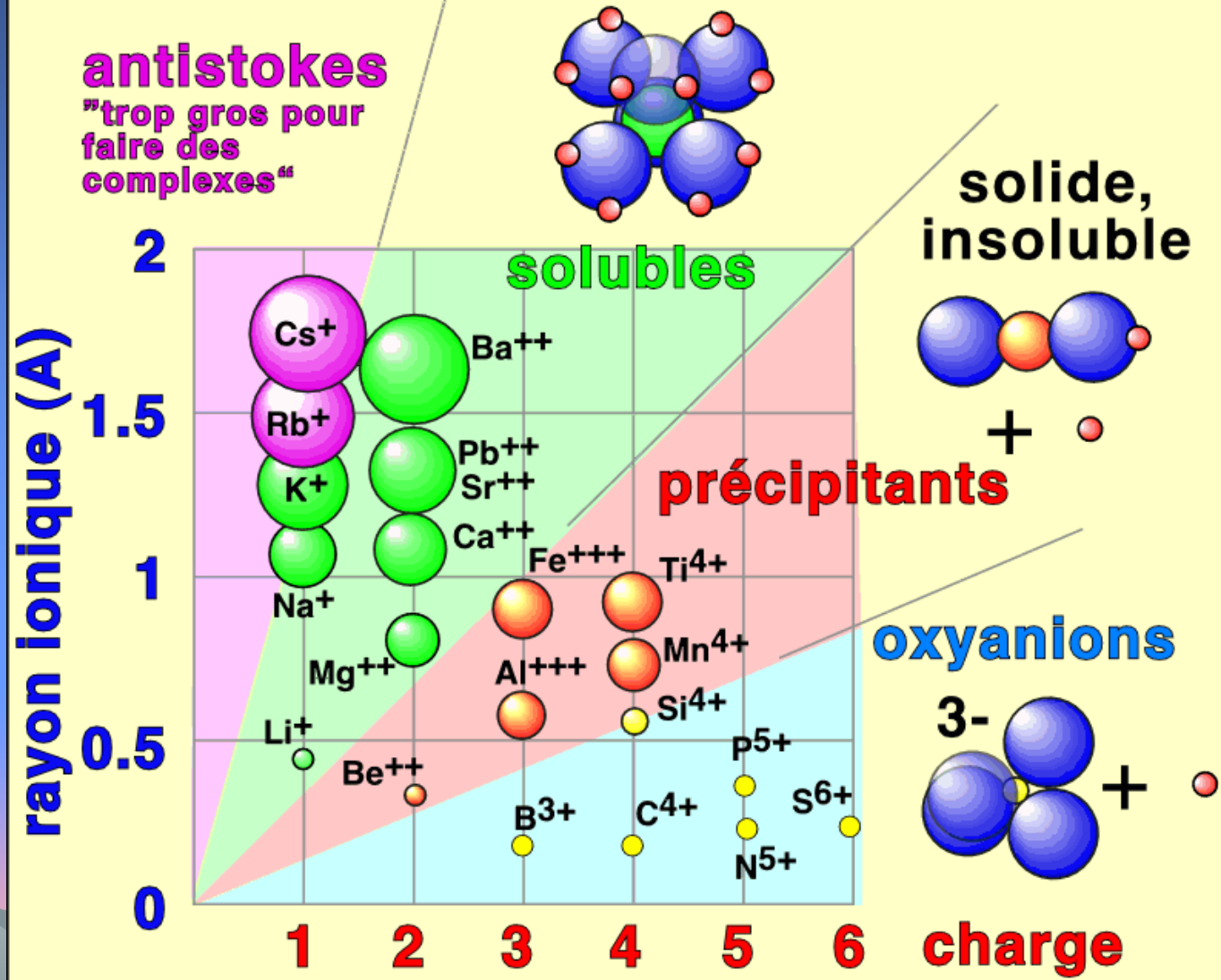
Sulfuretos ( $\text{S}^{-2}$ ) ou ( $\text{S}^{-1}$ )

Os sulfuretos são pouco solúveis. A estabilidade dos complexos formados depende do estado redox do sistema: pode ocorrer oxidação ( $\text{SO}_4^{-2}$  ligando pouco reactivo) e libertação dos metais



# Reactividade Global

## Diagramme de Goldschmidt



# Toxicidade e especiação dos EMV

- **Toxicidade**: conjunto complexo de respostas bioquímicas e fisiológicas de um organismo vivo que ocorrem quando este é exposto a um efeito adverso do meio no qual ele se encontra (Luoma, 1995).
- A **toxicidade dos EMV** tem sido **muito discutida** ao longo dos últimos anos:
  - estudos bioquímicos mostraram que certas espécies aquáticas possuem sistemas de **detoxificação dos metais** que as tornam **invulneráveis** (Luoma; 1995; Bascom, 1982).
  - No entanto, apesar de certas espécies poderem tolerar concentrações muito elevadas de metais, a **detoxificação** torna-se, em muitos casos, **ineficaz perante os níveis de concentração** muitas vezes encontrados no ambiente (Aoki et al., 1989, Roesijadi e Klerks, 1989).
  - Por outro lado, os **danos causados a médio e longo prazo pela contaminação com metais** são hoje bem conhecidos e, em **certos casos, bem visíveis**, levando à diminuição da fauna e da flora nas zonas mais contaminadas.

# Toxicidade e especiação dos EMV

## Métodos usados para avaliar o impacto de tal contaminação:

- **Análises químicas:** permitem realizar uma avaliação quantitativa e qualitativa da contaminação por metais das águas e sedimentos em vários ecossistemas sem, no entanto, realçar os efeitos adversos dos metais sobre o ecossistema (Luoma, 1995).
- **Testes biológicos:** consistem em observar a **reacção** de um determinado organismo (animal ou vegetal) quando este é **posto em contacto com um elemento químico**. Estes testes podem ser utilizados com **três objectivos** diferentes (Luoma, 1995):
  - i) **determinar a concentração a partir da qual um elemento químico é tóxico;**
  - ii) **determinar a toxicidade de uma água natural ou de um sedimento;**
  - iii) **compreender os processos que determinam a toxicidade.**

*Sunda (1990)* demonstrou a utilidade e a eficiência dos métodos biológicos aliados a novas técnicas geoquímicas de quantificação dos metais. No entanto, em muitos casos, os resultados obtidos em testes biológicos não podem ser generalizados nem usados para estudos de modelização.

# Toxicidade e especiação dos EMV

- Para poder ter qualquer **efeito sobre o ecossistema**, um EMV deve estar numa **forma biologicamente disponível**, entendida como o estado em que este elemento se deve encontrar para **poder ser adsorvido por organismos vivos** (Luoma, 1995).
- Actualmente, é unanimemente reconhecido que **os efeitos dos EMV** dependem não só da sua **concentração total**, mas também da sua **especiação** (Luoma, 1995).
- O termo **especiação** foi definido por Florence (1982) como a **determinação das várias formas físico-químicas individuais de um elemento**.
- Segundo Florence (1982), os **estudos de especiação** são necessários para a **determinação da toxicidade de um metal**, a qual depende, em grande parte, da **espécie físico-química sob a qual o metal se apresenta**.
- Vários estudos mostraram a **grande influência da especiação dos metais vestigiais na sua fixação pelos microrganismos (disponibilidade biológica) e na sua toxicidade** (Campbell e Stokes, 1985; Cross e Sunda, 1985; Huntsman e Sunda, 1980; Morel e Hudson, 1985; Sunda, 1990).

# Toxicidade e especiação dos EMV

Os **estudos de especiação** de EMV têm como **principais objectivos** a determinação e compreensão dos seus ciclos biológico e geoquímico:

- ✓ O **ciclo biológico** refere-se à interacção directa com os organismos, nomeadamente a bioacumulação, bioconcentração, biodisponibilidade e toxicidade.
- ✓ O **ciclo geoquímico** refere-se à mobilidade dos EMV nos vários compartimentos ambientais.



# Toxicidade e especiação dos EMV

O estudo da especiação de um EMV é um processo muito mais complexo do que a mera determinação das concentrações totais dos vários metais de uma amostra. Esta complexidade deve-se a vários factores:

- i) a dificuldade em isolar os compostos de interesse em matrizes complexas;
- ii) a maior parte das técnicas de especiação conhecidas perturbam o equilíbrio existente entre as várias espécies químicas presentes na amostra;
- iii) no caso de EMV presentes em níveis muito baixos, poucas técnicas analíticas tem o grau de sensibilidade necessário;
- iv) a falta de materiais de referência apropriados para os vários casos em estudo.

# Toxicidade e especiação dos EMV

- As **dificuldades encontradas** nos estudos de especiação variam também com o **tipo de matriz analisada**.
- A abordagem não será a mesma no caso de uma matriz sólida (sedimento ou solo) ou no caso de uma matriz líquida (água).
- Entre as várias técnicas de especiação de EMV existentes, destacam-se, no caso de uma **matriz líquida**, os **métodos electroquímicos e espectroscópicos assim como os métodos separativos** que incluem a cromatografia e a extracção em fase sólida
- No caso de **matrizes sólidas**, os métodos mais usados são os **métodos de remobilização de metais**, nomeadamente, as extracções sequenciais em que os metais são extraídos dos sedimentos ou dos solos usando um ou vários agentes de extracção

# Especiação química ou fraccionamento?

Ao longo dos últimos anos, o termo **especiação** tem sido usado com **vários significados** e, em certos casos, de forma desapropriada (*Bernhard et al., 1986*). A **especiação química**, no caso dos sedimentos e dos solos, foi **definida como** (*Ure, 1993*):

o processo de identificação e quantificação das várias espécies, formas ou fases presentes numa amostra;

Ou

a descrição qualitativa e quantitativa das espécies, formas ou fases presentes numa amostra.

# Especiação química ou fraccionamento?

De modo a facilitar a divulgação e compreensão dos trabalhos, existe a necessidade de **utilizar termos bem definidos e uniformizados**.

Com base nas várias definições utilizadas ao longo dos últimos anos, foram propostas pela IUPAC (International Union for Pure and Applied Chemistry) as definições que se seguem (*Templeton et al., 2000*):

- \* **Espécies químicas de um elemento**: forma específica de um elemento definida pela sua composição isotópica, pelo seu estado electrónico, pelo seu estado de oxidação e/ou pela estrutura molecular ou estrutura do complexo formado.
- \* **Análise de especiação**: actividade analítica de identificação ou/quantificação de uma ou mais espécies químicas de um mesmo elemento presente numa amostra.
- \* **Especiação**: distribuição de um elemento entre várias espécies químicas num sistema.

# Especiação química ou fraccionamento?

Muitas vezes é impossível determinar a concentração individual das várias espécies químicas de um mesmo elemento presente numa amostra, devido ao facto destas não serem suficientemente estáveis para permitir a sua quantificação instrumental.

Assim, os estudos de especiação são bastante complexos. Turner (1995) chegou a considerar a especiação química como o maior pesadelo dos químicos e outros investigadores envolvidos nesta área.

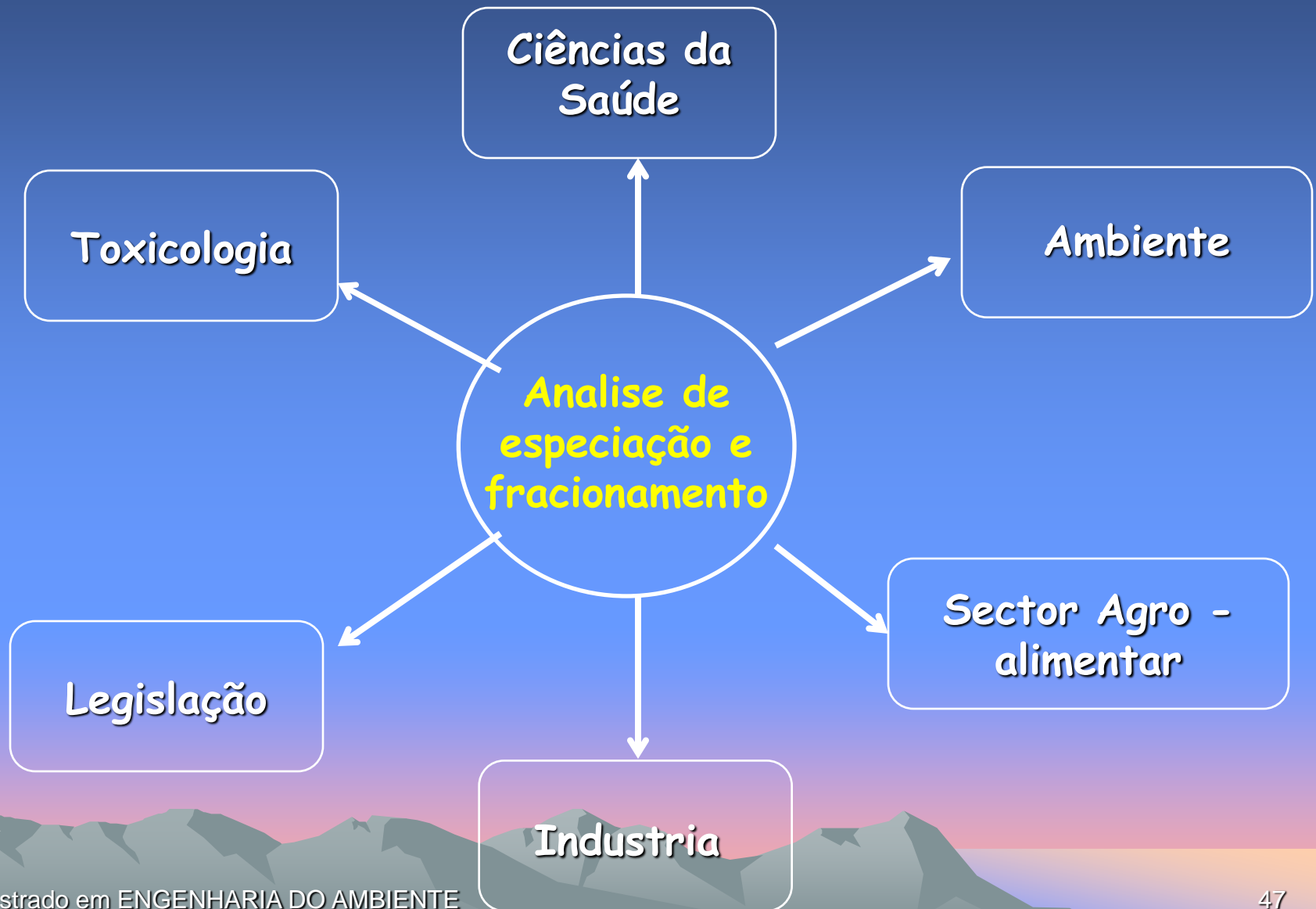
# Especiação química ou fraccionamento?

Apesar de, em muitos casos, não ser possível determinar directamente a especiação de um elemento, os métodos de análise existentes permitem realizar **estudos de fraccionamento** (Templeton et al., 2000).

Templeton et al. (2000) introduziram e definiram o termo **fraccionamento como sendo o processo de classificação de um analito, ou grupo de analitos, numa amostra com base nas suas propriedades físicas (e.g., tamanho, solubilidade) ou químicas (e.g., complexação, reactividade).**

Este método alternativo consiste em **identificar várias fracções de espécies de um elemento e determinar a sua concentração em cada fracção** (Buffle et al., 1997).

# Áreas de aplicação de análises de Especificação química e Fraccionamento



# Evolução temporal dos estudos de especificação

50-60

Toxicidade dos EMV no ambiente



Desenvolvimento de métodos de quantificação de EMV

70

Problemas de interpretação e previsão da toxicidade dos EMV com técnicas disponíveis



Validação dos métodos de quantificação de EMV

75



Conceito de Especificação

Conceito de Fraccionamento



Desenvolvimento de metodologias para estudos de especificação e fraccionamento



# Principais etapas de estudos de especificação/fracionamento

Amostragem de solo, sedimento, águas ou plantas



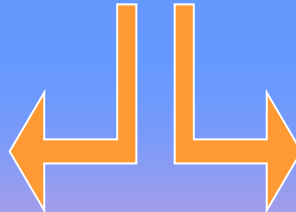
Armazenamento



Preparação da amostra



Analise



Interpretação dos Resultados

Validação do método

# Controlo de Qualidade das análises

Há uma grande falta de métodos de referência. Alguns estão a ser preparados mas ainda se está na fase de harmonização.

A validação dos métodos pode ser realizada com materiais de referencia certificados.

Estes materiais são fornecidos por entidades oficiais tais como:

CBR : Institute for Reference Materials and Measurements (Europa)

NIST : national institut for standards and Technology (USA)

IAEA : agence internationale pour l'énergie atomique (Vienne)