

Voltammetric determination of water complexation capacity of the Turvo Sujo river and of the São Bartolomeu stream sub-basins in Zona da Mata Mineira

Determinação voltamétrica da capacidade de complexação de águas das sub-bacias do rio Turvo Sujo e do ribeirão São Bartolomeu na Zona da Mata Mineira

Article Info:

Article history: Received 2021-03-18 / Accepted 2021-05-23 / Available online 2021-05-25

doi: 10.18540/jcecv17iss2pp12172-01-13e

Rita Aparecida Dutra

ORCID: <http://orcid.org/0000-0003-2500-676X>

Universidade Federal de Viçosa, Departamento de Química, Viçosa, Minas Gerais, Brasil

E-mail: ritadutrampmq@gmail.com

Efraim Lázaro Reis

ORCID: <http://orci.org/0000-0003-4285-8892>

E-mail: efraimreis@gmail.com

Universidade Federal de Viçosa, Departamento de Química, Viçosa, Minas Gerais, Brasil

César Reis

ORCID: <http://orcid.org/0000-0002-4783-9634>

E-mail: cesareis2011@gmail.com

Universidade Federal de Viçosa, Departamento de Química, Viçosa, Minas Gerais, Brasil

Gislene Custódio

ORCID: <http://orcid.org/0000-0003-1983-6329>

E-mail: giscustodio@yahoo.com.br

Secretaria de Desenvolvimento Econômico, Belo Horizonte, Minas Gerais, Brasil

Odilaine Inácio de Carvalho Damasceno

ORCID: <http://orcid.org/0000-0003-3758-230X>

E-mail: odilainecd@yahoo.com.br

Universidade Federal de Viçosa, Colégio Universitário, Viçosa, Minas Gerais, Brasil

Resumo

Substâncias húmicas são formadas através da decomposição de plantas e de tecidos de animais produzindo estruturas químicas complexas. São os componentes orgânicos principais do meio ambiente, apresentando a habilidade de complexar metais pesados presentes em águas naturais, tornando estas espécies químicas menos tóxicas que as não complexadas. A capacidade de complexação associada com a matéria orgânica tem um grande impacto ambiental, podendo ser utilizada como um indicador da qualidade da água. Assim a capacidade de complexação e a constante de complexação condicional das substâncias húmicas dissolvidas em águas naturais foram determinadas por titulação voltamétrica. Volumes apropriados das amostras coletadas nas sub-bacias do rio Turvo Sujo e do ribeirão São Bartolomeu na Zona da Mata Mineira foram tituladas através de sucessivas adições de solução de Cu(II). As sub-bacias abrangem os municípios de Viçosa, Coimbra, Cajuri e Teixeira e são importantes para esta região em termos de abastecimento de água para a população, pecuária e agricultura. Os valores das capacidades de complexação e das constantes de complexação condicional determinadas apresentaram valores compatíveis com aqueles encontrados na literatura para águas naturais.

Palavras-chave: Águas naturais. Substâncias húmicas. Capacidade de complexação. Voltametria.

Abstract

Humic substances are formed through the decomposition of plants and animal tissues producing complex chemical structures. They are the main organic components of the environment, presenting the ability to complex heavy metals present in natural waters, making these chemical species less toxic than those that are not complexed. Thus, the complexing capacity associated with organic matter has a great environmental impact and can be used as an indicator of water quality. The complexing capacity and the conditional complexing constant of humic substances dissolved in natural waters were determined by voltammetric titration. Appropriate volumes of samples collected in the sub-basins of the Turvo Sujo river and São Bartolomeu stream in the Zona da Mata Mineira were titrated through successive additions of Cu(II) solution. The sub-basins cover the municipalities of Viçosa, Coimbra, Cajuri and Teixeiras and are important for this region in terms of water supply for livestock and agriculture. The values of complexing capacities and determined conditional complexing constants showed values compatible with those found in the literature for natural waters.

Keywords: Natural waters. Humic substances. Complexation capacity. Voltammetry.

1. Introdução

Conhecer as constantes de estabilidade da interação metal-substâncias húmicas é muito importante para prever a propriedade de complexação e para a explicação do transporte de íons metálicos no ambiente (Pesavento & Alberti, 2000; Mendonça et al., 2004; Borges et al., 2007; Tadini et al., 2013).

Morrison e Florence (1989) compararam várias técnicas para medidas da capacidade de complexação de cobre com ligantes orgânicos naturais e sintéticos em águas frescas. Eles verificaram que análises por voltametria de redissolução anódica com eletrodos de mercúrio de gota suspensa ou de filmes finos de mercúrio, apresentaram valores de mais de uma ordem de magnitude abaixo dos valores obtidos por outras técnicas. Uma suposta explicação, amplamente aceita é a de que a voltametria de redissolução anódica mede a concentração do metal lábil em vez de somente o metal livre. Então, muitos resultados obtidos por medida de voltametria de redissolução anódica dependem da natureza dos ligantes no sistema.

Mas, durante o passo de pré-concentração, não somente o íon metálico livre é depositado, mas também a fração resultante da dissociação do complexo. A labilidade eletroquímica é medida pela suscetibilidade do complexo para contribuir na corrente de deposição do metal e depende de vários fatores, como a constante de dissociação do complexo, os coeficientes de difusão do metal e do complexo e da escala de tempo do experimento (Presa et al., 1998; Tonieto & Grassi, 2012).

Na voltametria de redissolução, uma reação eletroquímica entre o analito ou um complexo do analito na superfície do eletrodo de trabalho, deve ocorrer antes da varredura e aquisição de corrente. Devido a essa reação, o analito pode ser pré-concentrado no eletrodo de trabalho. Como consequência, um aumento da magnitude da corrente medida é obtido, com diminuição significativa dos limites de detecção alcançados para o analito.

Em amostras de água contendo um único ligante L, que forma com um metal M um complexo ML com estequiometria 1:1, se M é adicionado na amostra em pequenos incrementos e, depois de cada adição, a concentração em equilíbrio do metal livre presente em solução é determinada, uma curva de titulação é obtida. Há um aumento da concentração de ML como resultado da complexação do metal livre com o ligante. Uma mudança marcante na inclinação da curva de titulação acontece quando a concentração do metal for equivalente à do ligante. Além deste ponto, a capacidade de complexação do metal pelo ligante está saturada e a inclinação da parte superior da curva de titulação é idêntica à inclinação da curva de titulação obtida quando nenhum ligante estiver presente. A forma global da curva de titulação indica a extensão e a natureza da complexação da amostra (Van Elteren et al., 2003).

Bryan et al. (2002) e Guibaud et al. (2004), investigaram Cu(II) em titulações de amostras de águas superficiais, verificando que este íon forma complexos estáveis com ligantes orgânicos. Propuseram desta forma que o complexo formado entre este íon e a matéria orgânica durante a titulação seja de 1:1. Tem-se então a equação simplificada da reação:



Com uma constante de formação condicional:

$$K = \frac{[\text{CuL}]}{[\text{Cu(II)}] \cdot [\text{L}]} \quad (2)$$

onde:

- [L] é a concentração da matéria orgânica dissolvida capaz de formar complexos inertes com Cu(II).
- [Cu(II)] é a concentração do Cu(II) livre, que inclui todas as espécies lábeis de Cu(II) detectáveis pela técnica usada, isto é, íons aquosos e complexos inorgânicos.
- [CuL] é a concentração do complexo.

Conforme está ilustrado na Figura 1, a curva de titulação tem dois segmentos de retas com inclinações bem definidas: a primeira corresponde à complexação do metal livre com o ligante até o ponto em que a concentração do metal é equivalente à do ligante, conforme a equação (1); a segunda indica a presença de excesso de Cu(II) depois do ponto final. A interseção de ambas as retas define a capacidade de complexação, isto é, a concentração de Cu(II) capaz de formar complexos inertes com a matéria orgânica dissolvida presente na água. O valor de K pode ser obtido através das inclinações das duas retas da curva de titulação e da capacidade de complexação, de acordo com a expressão (Pardo et al., 1994):

$$K = \frac{m_b - m_a}{m_a \cdot CC} \quad (3)$$

Onde:

- m_b e m_a são as inclinações correspondentes à segunda e à primeira parte da curva de titulação, respectivamente, e
- CC a capacidade de complexação determinada anteriormente pela interseção dos segmentos de reta e expressa em, por exemplo, nmol L^{-1} .

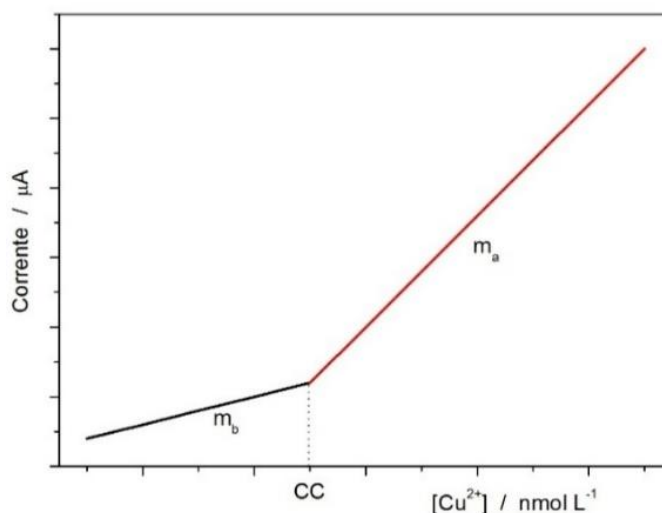


Figura 1 - Modelo de curva de titulação do Cu(II) com um ligante. (Fonte: Os autores, 2020).

O Cu(II) livre começa a se apresentar em valores de pH menores que 5; para valores de pH mais altos que 5, a curva de complexação tende a se tornar saturada para todas as concentrações de ácidos húmicos. Isto significa que todos os possíveis sítios de ligação estão ocupados formando um

complexo monoprótico na estequiometria de 1:1. A complexação depende da estrutura, do tamanho da molécula e da distribuição estatística de cada fração em solução de ácido húmico.

É importante notar que as constantes de estabilidade derivadas de procedimentos de titulações de metais são condicionais e dependem de determinados parâmetros analíticos, como o pH e a força iônica do eletrólito de suporte. A concentração do ligante também é uma medida condicional. A titulação com um metal de interesse pode conduzir a dissociação de complexos mais fracos formados pelo ligante com outros metais, porventura presentes. Esta pode ser uma consideração importante nos estudos de toxicidade, nas quais metais não complexados podem produzir efeitos tóxicos semelhantes aos produzidos pelo metal em estudo.

As sub-bacias objetos de estudo no presente trabalho são a do Rio Turvo Sujo e a do Ribeirão São Bartolomeu na Zona da Mata Mineira.

Estas sub-bacias abrangem os municípios de Viçosa, Coimbra, Cajuri e Teixeira, em Minas Gerais e são importantes para esta região em termos de abastecimento de água para a população, diluição de efluentes domésticos, pecuária e agricultura.

Em poucos trechos destas sub-bacias ainda é possível observar a conservação das margens e do leito, sem alterações antrópicas.

Os locais destas sub-bacias onde ocorrem as maiores intervenções antrópicas está no município de Viçosa, no qual há o encontro do rio Turvo Sujo com o ribeirão São Bartolomeu. Este último corta a cidade de Viçosa e recebe grande quantidade de despejos ricos em carga orgânica, provocando um decaimento da qualidade do rio Turvo Sujo após a confluência com o ribeirão São Bartolomeu.

2. Material e Métodos

2.1 Sítios de amostragem

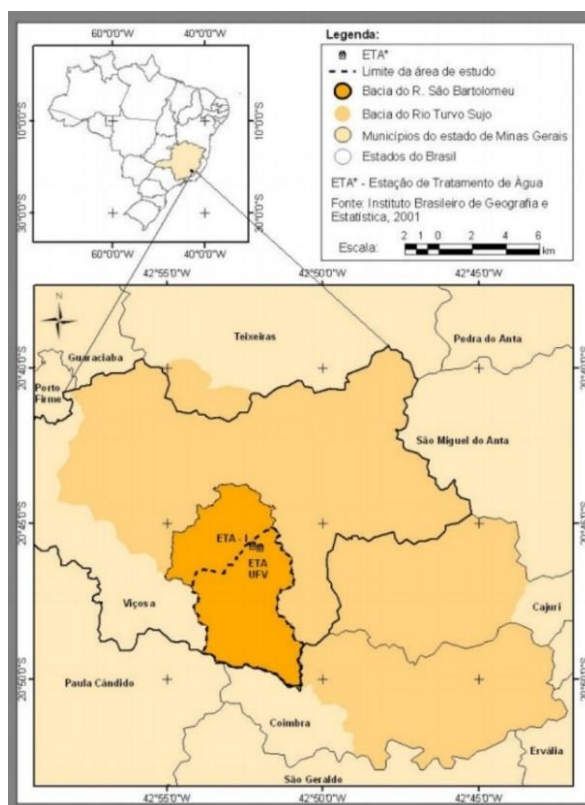


Figura 2 - Localização do município de Viçosa, destacando as sub-bacias hidrográficas do Ribeirão São Bartolomeu e do Rio Turvo Sujo. (Portes et al., 2009).

As amostragens de águas foram feitas em sub-bacias situadas ao norte da Zona da Mata, em Minas Gerais (Figura 2 e 3), em 23 locais, sendo 8 pontos da sub-bacia do Ribeirão São Bartolomeu (Figuras 4), localizada na região norte da cidade de Viçosa e 15 pontos da sub-bacia do Rio Turvo (Figuras 5) que atravessa as cidades de Coimbra, Cajuri e Viçosa.

Os pontos de coleta foram geoposicionados, utilizando-se um GPS de navegação (Garmin Nuvi modelo 1200). A área base deste estudo está compreendida entre as coordenadas geográficas $42^{\circ} 40'$ e $43^{\circ} 00'$ de longitude Oeste e $20^{\circ} 39'$ e $20^{\circ} 55'$ de latitude Sul.

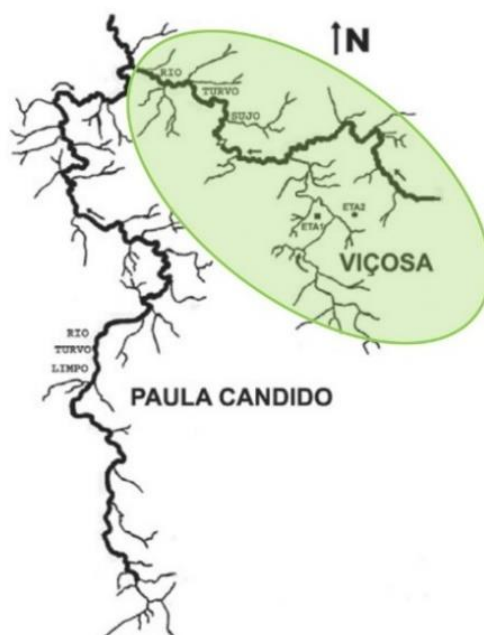


Figura 3 - Localização da sub-bacias dos rios Turvo Sujo e Ribeirão São Bartolomeu. (Jordão et al., 2007)

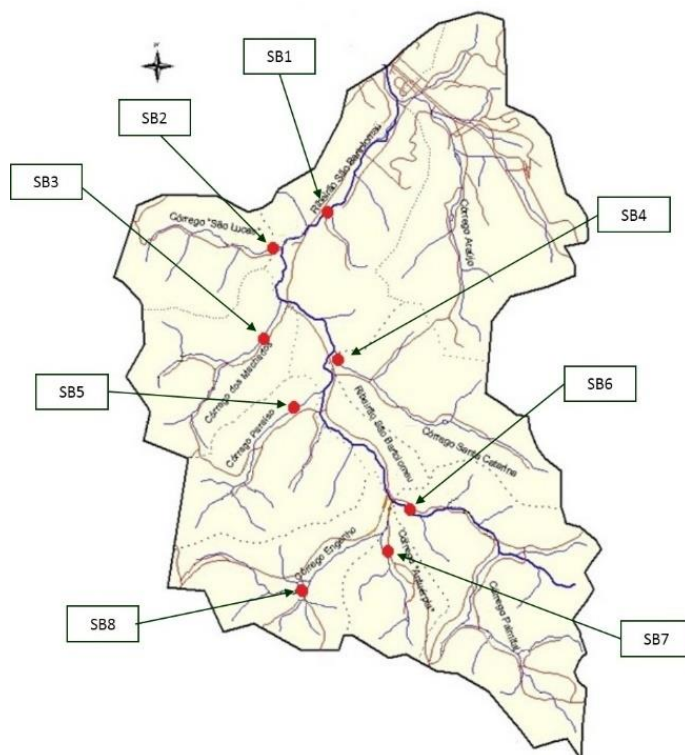


Figura 4 - Localização dos pontos de amostragem da bacia do Ribeirão São Bartolomeu. (Dias, et al., 2008)

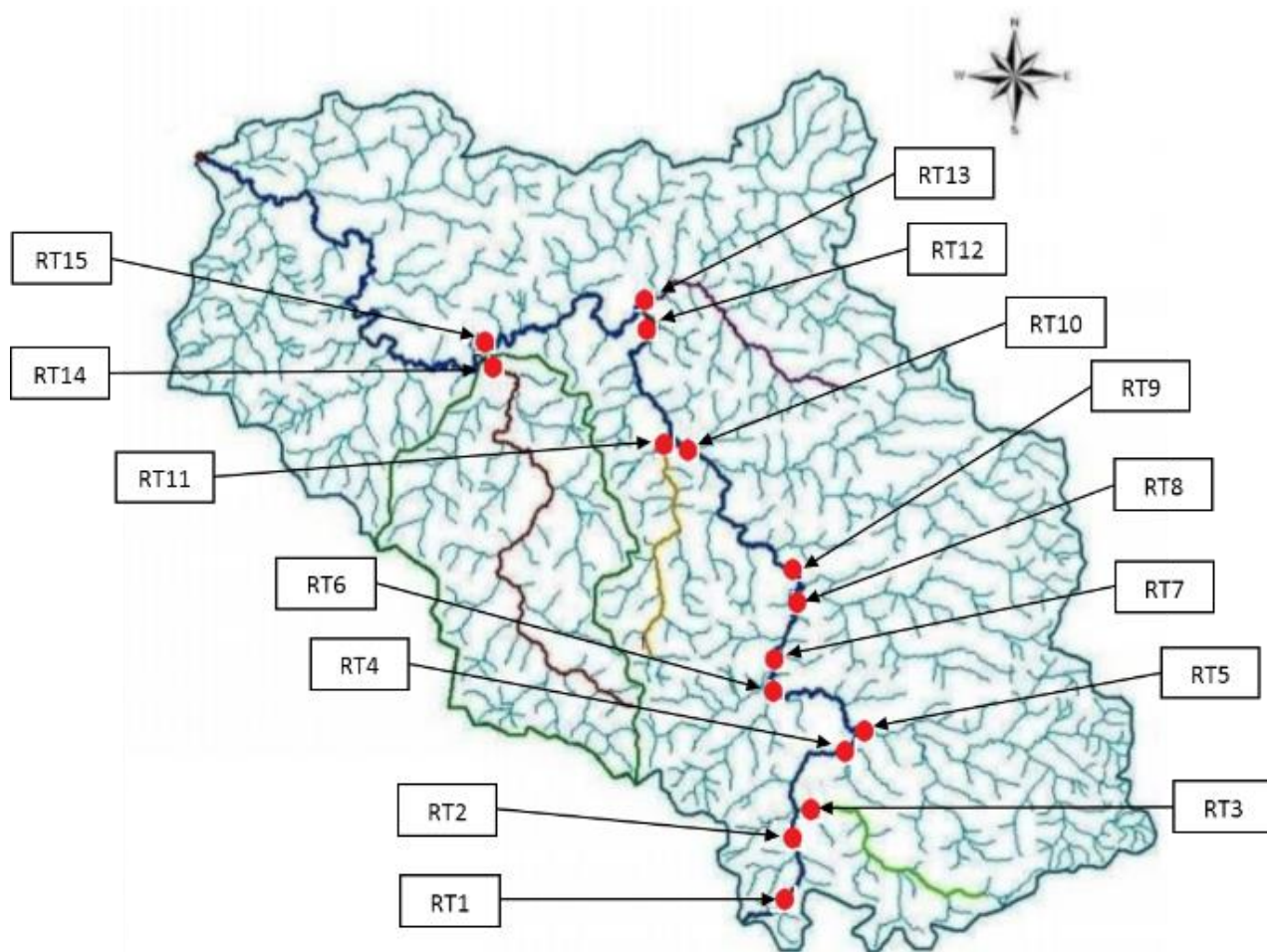


Figura 5 - Localização dos pontos de amostragem da bacia do Rio Turvo Sujo. (Nunes et al., 2011).

2.2 Coleta e preparo das amostras

Em cada sítio foi coletado 1,0 L de amostra de água, usando garrafas de polietileno, as mesmas foram enxaguadas várias vezes com a água amostrada, no processo denominado “ambientação” e imersas a ± 30 cm de profundidade no leito do curso d’água e fechadas sem espaço com ar. Em seguida, as garrafas com as amostras eram armazenadas em caixas de isopor contendo gelo até o processo de filtração a vácuo em membranas de acetato de celulose de 5 cm de diâmetro e porosidade de $0,45 \mu\text{m}$. As coletas foram realizadas no período de nove meses, período este compreendido pelos meses de fevereiro a outubro.

2.3 Analisador voltamétrico

As determinações foram realizadas em um analisador voltamétrico VA Computrace, modelo 797, da Metrohm (Figura 6a). Utilizando o eletrodo de mercúrio de gota pendente como eletrodo de trabalho, como eletrodo de referência o eletrodo prata/cloreto de prata ($\text{KCl } 3 \text{ molL}^{-1}$) e um eletrodo de platina como auxiliar (Figura 6b).



Figura 6 - (a) Instrumento voltamétrico 797 VA Computrace; (b) Conjunto de eletrodos. (Fonte: Os autores, 2020).

2.4 Parâmetros voltamétricos utilizados

Os parâmetros voltamétricos utilizados nas análises foram obtidos a partir de análises prévias. Após os ajustes chegou-se às condições para o conjunto de amostras, obtendo-se os parâmetros amostrais como volume da amostra a ser titulada e o volume de cada adição da solução titulante, o valor de pH, volume e concentração do eletrólito de suporte, e também os instrumentais como os tempos de desoxigenação, de equilíbrio, de deposição e de condicionamento, os potenciais inicial, final, de deposição e de condicionamento, a amplitude do pulso e o incremento de varredura (Tabelas 1 e 2).

2.5 Titulações voltamétricas

As amostras de água depois de filtradas foram tituladas com soluções de Cu(II) a $0,04 \text{ mmol L}^{-1}$, utilizando-se como técnica a voltametria de redissolução anódica com pulso diferencial.

Na cela voltamétrica foram adicionados 10 mL de água deionizada e 2,5 mL de eletrólito de suporte (ácido acético/acetato de sódio $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e $\text{pH} = 4,72$) e efetuada a varredura como referência (branco). Após lavagem da cela voltamétrica, foram adicionados 10 mL de amostra e 2,5 mL de eletrólito de suporte executando-se a varredura da amostra. Em seguida, foram feitas sequencialmente dez adições de $25 \mu\text{L}$ de solução de cobre a $0,04 \text{ mmol L}^{-1}$, com micropipeta.

Os dados voltamétricos usados no cálculo da capacidade de complexação do cobre(II) pela matéria orgânica e da constante de estabilidade condicional do complexo aplicando o método de Pardo et al. (1994), foram registrados através do programa do analisador voltamétrico. Estes dados foram processados com o próprio programa do aparelho e também por programas comerciais que operam dentro do ambiente Windows, como o Microcal (2013).

3. Resultados e Discussão

3.1 Parâmetros voltamétricos de análises

Os parâmetros otimizados para as análises estão expostas nas Tabelas 1 e 2.

Tabela 1. Parâmetros amostrais utilizados nas titulações voltamétricas.

	Tipo	Volume	Concentração
Amostra	SB e RT*	10 mL	----
Eletrólito de suporte	Tampão Acetato – pH 4,72	2,5 mL	$0,1 \text{ mol L}^{-1}$
Solução titulante	Solução de Cu(II)	10 adições de $25 \mu\text{L}$	$0,04 \text{ mmol L}^{-1}$

* SB: Ribeirão São Bartolomeu; RT: Rio Turvo Sujo.

Tabela 2. Parâmetros instrumentais utilizados nas titulações voltamétricas.

Parâmetros	Valores
Tempo de desoxigenação longo	300 s
Tempo de desoxigenação curto	120 s
Tempo de equilíbrio	30 s
Tempo de deposição	60 s
Tempo de condicionamento	0 s
Potencial inicial	-0,15 V
Potencial final	+0,15 V
Potencial de deposição	-0,15 V
Potencial de condicionamento	+0,15 V
Amplitude do pulso	50 mV
Incremento de varredura	1 mV
Velocidade de varredura	2 mVs ⁻¹

3.2 Titulações voltamétricas das amostras

A Figura 7 apresenta exemplos de voltamogramas obtidos com as adições sucessivas de cobre(II) à fração dissolvida das amostras de água da sub-bacia do Rio Turvo sujo e Ribeirão São Bartolomeu objetivando a determinação da capacidade de complexação (CC) da matéria orgânica dissolvida nessas amostras e a constante de estabilidade condicional (K) dos complexos formados.

Observou-se um perfil simétrico dos voltamogramas para as amostras da maioria dos locais e meses de amostragem. Tal simetria não ocorreu nos voltamogramas da amostra RT2 referente a todo o período de amostragem, ou seja, os nove meses de coleta, pois se trata de uma amostra coletada num local que recebe uma grande quantidade de efluente doméstico sem tratamento. Outra amostra que traz características semelhantes a RT2, é a RT7. O que as diferencia é que RT7 é um local de amostragem localizado numa comunidade rural, recebendo uma carga menor de efluentes domésticos, mas recebe efluentes agrícolas.

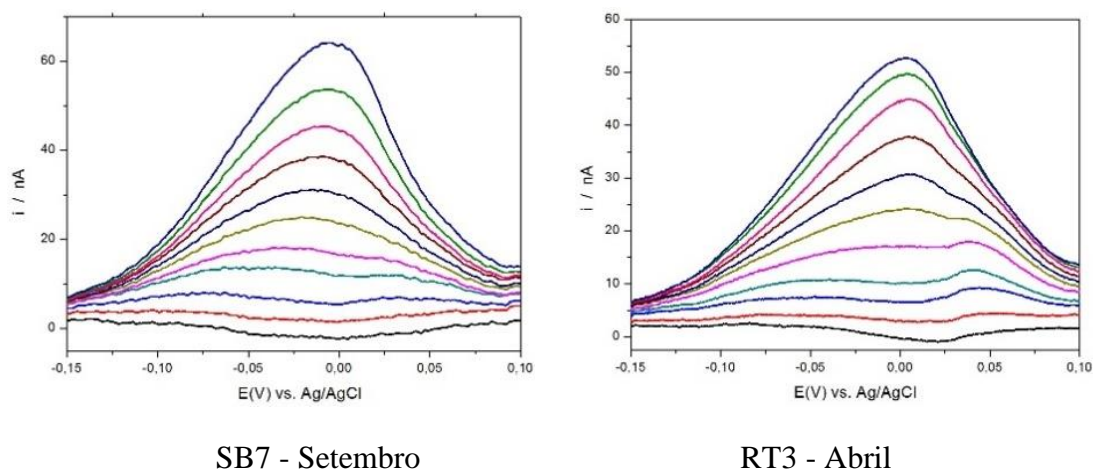


Figura 7 - Voltamogramas para as amostras de água do no Ribeirão São Bartolomeu, coletada no ponto SB7 no mês de setembro e no Rio Turvo Sujo coletada no ponto RT3 no mês de abril. Foram 10 adições de 25 μ L de solução de cobre a 0,04 mmol L⁻¹. (Fonte: Os autores, 2020).

3.3 Capacidade de complexação e constante de estabilidade condicional dos complexos

A partir dos voltamogramas das titulações, exemplificados pelas amostras SB7 e RT3, foram obtidas as curvas de titulação com os valores de corrente máxima, no potencial de -0,01 volts vs. Ag/AgCl, em função da concentração de cobre(II) adicionado.

A Figura 8 ilustra exemplos das curvas de titulação voltamétrica usadas nas determinações dos valores das capacidades de complexação e das constantes de complexação condicionais.

O gráfico apresentou dois conjuntos de pontos que foram submetidos a regressões lineares, dando duas retas de inclinações bem definidas (Figura 8).

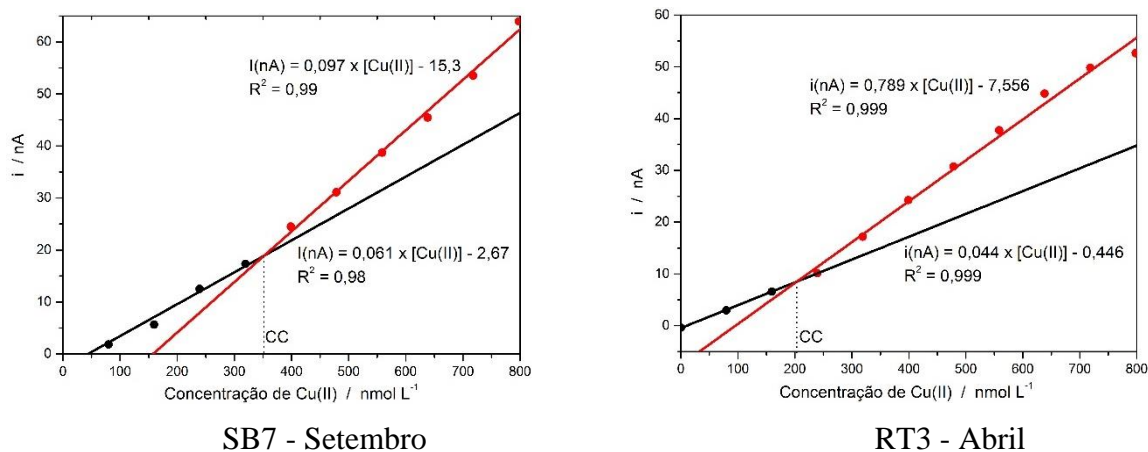


Figura 8 - Perfis de capacidade de complexação ilustrados pelas curvas de titulação voltamétrica das amostras do Ribeirão São Bartolomeu (SB7), no mês de setembro e do Rio Turvo Sujo (RT3) no mês de Abril. (Fonte: Os autores, 2020).

A partir dos comportamentos descritos nos gráficos, observa-se que no início da titulação praticamente todo o cobre(II) adicionado foi complexado por ligantes disponíveis na amostra, resultando numa variação menor da corrente. Isso ocorre pois o metal complexado não é eletroativo ou o complexo formado apresenta um coeficiente de difusão muito menor do que aquele do íon livre, diminuindo assim a magnitude da corrente de pico.

A partir de uma determinada concentração de cobre(II) adicionado na amostra, a corrente continua a aumentar linearmente, mas numa magnitude maior que anteriormente. Isso ocorre pois ao atingir a capacidade de complexação, todo o metal adicionado posteriormente encontra-se na forma eletroativa e a corrente gerada apresenta uma variação maior. Com os pontos das duas faixas lineares da curva de titulação foi construído um gráfico relacionando a corrente máxima (nA) em função da concentração total do cobre(II), em nmol L^{-1} .

Nas Tabelas 3 e 4 estão dispostos todos os valores das capacidades de complexação e das constantes de complexação, respectivamente, determinadas conforme Pardo et al. (1994) e Tonietto e Grassi (2011). A Figura 9 mostra os valores da capacidade de complexação em cada local, agrupados nos nove meses de amostragem, observando-se variações nos valores, com destaque para as amostras RT14 e RT15 em fevereiro, RT2 e RT7 em abril, RT7 e RT14 em maio e SB07 em setembro, que se destacam acima do valor de 300 nmol L^{-1} .

Tabela 3. Valores das capacidades de complexação de Cu(II) (nmol L⁻¹) referentes aos nove meses de amostragem.

Amostras	Meses de Amostragem									Média	Desvio
	Fev	Mar	Abr	Mai	Jun	Jul	Ago	Set	Out		
RT1	120	250	260	175	204	155	210	296	175	205,0	55,8
RT2	100	300	435	185	251	153	265	201	302	243,6	98,6
RT3	300	310	205	210	185	150	305	197	198	228,9	59,7
RT4	206	311	330	203	301	255	306	275	226	268,1	47,8
RT5	190	260	305	205	145	148	205	101	251	201,1	64,1
RT6	210	280	195	205	165	185	190	206	201	204,1	31,6
RT7	180	275	400	600	251	160	175	208	286	281,7	140,6
RT8	205	200	260	301	225	NR	240	305	NR	248,0	42,7
RT9	280	210	200	190	185	280	210	206	200	217,9	36,2
RT10	250	208	270	275	206	230	225	202	182	227,6	31,9
RT11	180	190	150	200	205	195	110	197	186	179,2	30,6
RT12	285	270	190	220	205	240	270	226	181	231,9	37,1
RT13	125	280	300	230	100	105	104	196	60	166,7	87,2
RT14	390	280	270	370	195	197	202	294	155	261,4	81,6
RT15	370	130	160	180	205	300	170	201	202	213,1	75,2
SB1	200	250	195	180	260	225	220	265	215	223,3	29,8
SB2	220	200	190	204	235	201	203	216	208	208,6	13,3
SB3	170	260	180	195	215	240	252	185	201	210,9	32,8
SB4	280	285	196	150	190	290	286	102	197	219,6	68,8
SB5	205	280	195	190	205	270	275	204	101	213,9	56,1
SB6	150	200	180	152	218	195	201	110	165	174,6	33,6
SB7	290	300	181	150	205	285	296	350	186	249,2	69,2
SB8	105	275	190	110	235	285	287	306	207	222,2	75,6

NR – No sítio RT8 foram apenas sete meses de coleta, pois nos meses de julho e outubro não foram realizadas as coletas devido a impossibilidade de acesso ao local pelo período chuvoso.

Na Tabela 3 são apresentadas também as médias dos valores das capacidades de complexação bem como o desvio padrão para cada amostra nos nove meses de amostragem. Observam-se variações apreciáveis nos desvios padrão para cada amostra de água, evidenciando concentrações variadas dos compostos orgânicos presentes, principalmente substâncias húmicas, responsáveis pela complexação do íon cobre(II).

Tabela 4. Valores das constantes de complexação condicional ($\log_{10}K$) referentes aos nove meses de amostragem.

Amostras	Meses de Amostragem									Média	Desvio
	Fev	Mar	Abr	Mai	Jun	Jul	Ago	Set	Out		
RT1	6,38	6,49	6,48	6,38	6,44	6,26	6,92	6,66	6,58	6,51	0,19
RT2	6,78	6,41	6,34	6,78	6,69	5,77	6,42	6,10	6,63	6,43	0,34
RT3	6,21	6,41	6,78	6,21	6,44	6,54	6,23	6,49	6,57	6,43	0,19
RT4	6,62	6,50	6,48	6,62	6,42	6,23	6,53	6,55	6,53	6,50	0,12
RT5	6,01	6,60	6,28	6,01	6,36	6,43	6,42	6,41	6,18	6,30	0,20
RT6	6,43	6,39	6,64	6,43	6,69	6,58	6,74	6,73	6,59	6,58	0,13
RT7	7,34	6,43	6,38	7,34	6,85	6,89	6,93	6,49	6,28	6,77	0,40
RT8	6,45	6,57	6,41	6,45	6,66	NR	6,46	6,60	NR	6,52	0,09
RT9	6,4	6,57	6,61	6,40	6,70	6,51	6,65	6,77	6,62	6,58	0,13
RT10	6,45	6,58	6,44	6,45	6,67	6,58	6,83	6,77	6,49	6,58	0,14
RT11	6,13	6,69	6,13	6,13	6,18	6,06	6,84	6,49	6,53	6,35	0,23
RT12	6,43	6,39	7,23	6,43	6,68	6,70	6,37	6,60	6,68	6,61	0,27
RT13	6,45	6,52	6,28	6,45	6,34	6,40	6,32	6,56	7,09	6,49	0,24
RT14	6,44	6,49	6,24	6,44	6,48	6,65	6,55	6,28	6,59	6,46	0,13
RT15	5,78	6,64	6,36	5,78	5,55	6,22	6,54	6,31	6,28	6,16	0,38
SB1	6,76	6,58	6,44	6,76	6,58	6,55	6,58	6,30	6,40	6,55	0,15
SB2	6,44	6,54	6,37	6,44	6,54	6,23	6,55	6,59	6,09	6,42	0,17
SB3	6,73	6,34	6,51	6,73	6,34	6,65	6,35	6,74	6,44	6,54	0,18
SB4	6,50	6,40	6,43	6,50	6,40	6,90	6,41	6,63	6,16	6,48	0,20
SB5	6,43	6,41	6,60	6,43	6,41	6,46	6,41	6,51	6,35	6,44	0,07
SB6	6,13	6,58	6,67	6,14	6,55	6,54	6,56	6,25	6,56	6,44	0,21
SB7	6,47	6,42	6,68	6,47	6,42	6,93	6,41	6,28	6,63	6,52	0,19
SB8	6,39	6,325	6,64	6,39	6,31	6,97	6,31	6,01	6,38	6,41	0,26

NR – No sítio RT8 foram apenas sete meses de coleta, pois nos meses de julho e outubro não foram realizadas as coletas devido a impossibilidade de acesso ao local pelo período chuvoso.

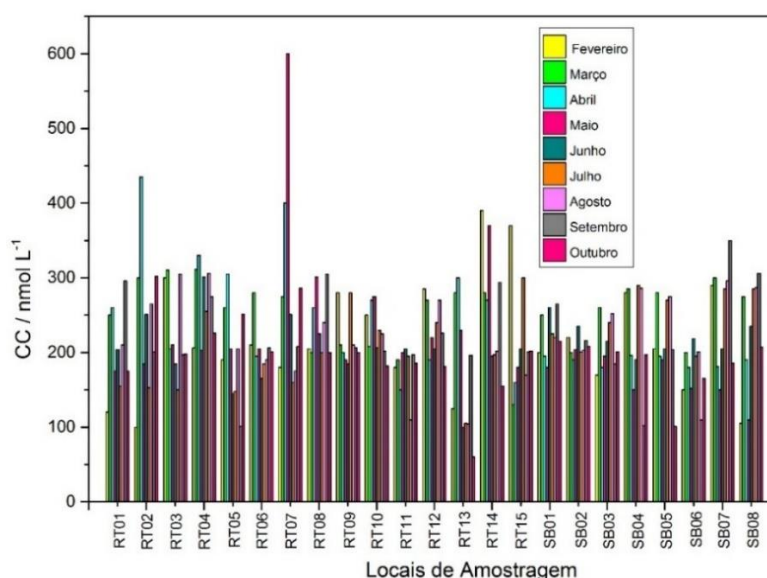


Figura 9 - Capacidades de complexação dos 23 locais de amostragem nos 9 meses de coleta. (Fonte: Os autores, 2020).

As determinações voltamétricas das capacidades de complexação e das constantes de complexação condicional das amostras dos corpos d'água estudados apresentaram valores compatíveis com aqueles encontrados na literatura para águas naturais (Pardo et al., 1994; Turoczy & Sherwood, 1997; Presa et al. 1998).

Os desvios padrões acentuados das médias mensais das capacidades de complexação de cada ponto de amostragem refletem as diferenças nas condições ambientais, como concentrações variadas (Tabela 3).

Por outro lado os desvios padrões das médias mensais das constantes de complexação de cada ponto de amostragem não apresentaram desvios acentuados (Tabela 4), possivelmente devido às substâncias húmicas presentes apresentarem padrões químicos semelhantes, mas apenas concentrações variadas, como demonstrado pelos valores da capacidade de complexação.

4. Conclusões

A titulação direta de águas naturais com cátions metálicos, no caso cobre(II), é uma interessante fonte de informação sobre a complexação de metais traço em meios relativamente complexos. A partir dos dados obtidos pode-se concluir que se um sistema se comporta de forma análoga ao modelo de formação de complexo 1:1, alguns parâmetros relevantes sobre o estado químico dos íons metálicos podem ser obtidos. No entanto, deve ser estabelecido a partir de resultados experimentais se tal modelo pode ser aplicado. Se este não for o caso, devem ser feitas tentativas para ajustar os dados para um modelo diferente da formação de complexo 1:1, ou qualquer outro modelo mais complexo se houver alguma indicação de que pode ser usado.

Os resultados obtidos no presente estudo são equivalentes aos encontrados na literatura para águas naturais. Apesar das abordagens experimentais nos vários trabalhos citados serem bem distintas, é possível inferir que o protocolo utilizado neste trabalho foi capaz de gerar informações relevantes na avaliação do comportamento e possíveis impactos associados à presença de ligantes em ambientes aquáticos.

Agradecimentos

Os autores agradecem à CAPES (Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior) pelas bolsas concedidas à primeira autora (R. A. D.) e à quarta autora (G. C.) e à FAPEMIG (Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Minas Gerais) pelo suporte financeiro ao projeto.

Referências

- Borges, E. C. L., Mozeto, A. A., Neves, E. F. A, Neto, W. B., & Bezerra, J. M. (2007). Estudo da capacidade de complexação e sua relação com algumas variáveis ambientais em cinco represas do Rio Tietê/Brasil. *Quím. Nova*, 30(7), 1505-1511. <https://doi.org/10.1590/S0100-40422007000700002>
- Bryan, S. E., Tipping, T., & Hamilton-Taylor, J. (2002). Comparison of measured and modelled copper binding by natural organic matter in freshwaters. *Comparative Biochemistry and Physiology Part C*, 133(1-2), 37-49. [https://doi.org/10.1016/S1532-0456\(02\)00083-2](https://doi.org/10.1016/S1532-0456(02)00083-2)
- Dias, G. M. F., Bevilacqua, P. D., Bastos, R. K. X., Oliveira, A. A., & Campos, G. M. M. (2008). *Giardia* spp. e *Cryptosporidium* spp. em água de manancial superficial de abastecimento contaminada por dejetos humano e animal. *Arquivo Brasileiro de Medicina Veterinária e Zootecnia*, 60(6), 1291-1300. <https://doi.org/10.1590/S0102-09352008000600001>
- Guibaud, G., Tixier, N., Bouju, A., & Baudu, M. (2004). Use of a polarographic method to determine copper, nickel and zinc constants of complexation by extracellular polymers extracted from activated sludge. *Process Biochemistry*, 39(7), 833-839. [https://doi.org/10.1016/S0032-9592\(03\)00190-0](https://doi.org/10.1016/S0032-9592(03)00190-0)

- Jordão, C. P., Ribeiro, R. S., Matos, A. T. & Fernandes, R. B. A. (2007). Aquatic contamination of the Turvo Limpo river basin at the Minas Gerais state, Brazil. *J. Braz. Chem. Soc.*, 18(1), 116-125. <https://doi.org/10.1590/S0103-50532007000100013>
- Mendonça, E. S., Silva, A. C., Fontes, M. P. F., & Reis, E. L. (2004). Fractal dimension of humic acids as influenced by complex formation. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, 35(19-20), 2745-2755. <https://doi.org/10.1081/CSS-200036433>
- Microcal, *Origin 9.1*, Microcal, Northampton, MA, 2013.
- Morrison, G. M. P., & Florence T. M. (1989). Comparison of physico-chemical speciation procedures with metal toxicity to *Chlorella Pyrenoidosa*. Copper complexation capacity. *Electroanalysis*, 1(2), 107-112. <https://doi.org/10.1002/elan.1140010204>
- Nunes, D. G., Silva, D. D., & Matos, A. T. (2011). Índice de qualidade da água em trechos do Rio Turvo Sujo, Viçosa – MG. *Revista de Engenharia na agricultura*, 19(5), 459-468. <https://doi.org/10.13083/reveng.v19i5.334>
- Pardo, R., Barrado, E., Vega, M., Deban, L., & Tascón, M. L. (1994). Voltammetric complexation capacity of waters of the Pisurga River. *Wat. Res.*, 28(10), 2139-2146. [https://doi.org/10.1016/0043-1354\(94\)90025-6](https://doi.org/10.1016/0043-1354(94)90025-6)
- Pesavento, M., & Alberti, G. (2000). Determination of the complexing properties of drinking waters toward copper (II) and aluminium (III) by ligand titration. *Wat. Res.*, 34(18), 4482-4492. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(00\)00218-9](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(00)00218-9)
- Portes, R. C., Bezerra, N.R., Silva, C. H. C., Spinola, D. N., Fernandes Filho, E. I., Viera, C. A. O., & Bastos, R. K. X. (2009). Determinação da fragilidade ambiental da bacia hidrográfica do Ribeirão São Bartolomeu, Viçosa - Minas Gerais, Brasil, através de Geoprocessamento e análise multicritério. In: 12º Encuentro de Geógrafos da América Latina, Montevideo, Uruguai.
- Presa, M. J. R., Catoggio, J. A., Posadas, D., & Tucceri, R. I. (1998). Determination of the Complexation Capacity of Waters. Measurements on Model Systems and Natural Waters Employing Copper as the Titrating Ion. *Environmental Technology*, 19(1), 45-54. <https://doi.org/10.1080/09593331908616654>
- Tadini, A. M., Campanha, M. B., Moreira, A. B., & Bisinoti, M. C. (2013). Copper(II) and Nickel (II) Complexation Capacity of Dissolved Organic Matter from Rivers of Agricultural and Urban Areas in the State of São Paulo. *J. Braz. Chem. Soc.*, 24(11), 1789-1797. <http://dx.doi.org/10.5935/0103-5053.20130224>
- Tonietto, A. E., & Grassi, M. T. (2012). Análise de especiação de cobre e zinco empregando voltametria de redissolução anódica com pulso diferencial. *Química Nova*, 35(1), 170-174. <https://doi.org/10.1590/S0100-40422012000100029>
- Turoczy, N. J., & Sherwood, J. E. (1997). Modification of the van den Berg/Ruzic method for the investigation of complexation parameters of natural waters. *Analytica Chimica Acta*, 354(1-3), 15-21. [https://doi.org/10.1016/S0003-2670\(97\)00455-8](https://doi.org/10.1016/S0003-2670(97)00455-8)
- Van Elteren, J. T., Urszula D., & Woroniecka, U. D. (2003). Investigation into sorption processes in the anodic stripping voltammetric speciation of Cu in natural waters. *Analytica Chimica Acta*, 476(1), 33-42. [https://doi.org/10.1016/S0003-2670\(02\)01358-2](https://doi.org/10.1016/S0003-2670(02)01358-2)