

Determinação de traços de cobre na água potável de Campinas

Wilson de Figueiredo Jardim (1)
Jarbas J. R. Rohwedder (2)

Introdução

Embora obedecendo aos critérios mínimos de potabilidade, a água que chega ao usuário ainda é extremamente rica sob o ponto de vista químico. Presentes em pequenas concentrações, raramente ultrapassando 10 mg.l^{-1} , os contaminantes orgânicos na água potável varrem um espectro de mais de 2.000 compostos. Destes, os tri-halometanos (THM) são os que têm despertado maiores preocupações devido aos efeitos nocivos causados pela exposição crônica(1).

Dentre os contaminantes inorgânicos, o monitoramento da concentração dos metais é feito rotineiramente, uma vez que a toxicidade de certos elementos é bastante conhecida. Mercúrio e Cádmio são os dois metais que geralmente merecem uma posição de destaque neste monitoramento devido à alta toxicidade apresentada pelos mesmos.

A avaliação constante da concentração dos metais na água potável é a única maneira efetiva do controle dos mananciais, uma vez que as atividades antropogênicas têm contribuído para o aumento sistemático na contaminação do sistema aquático.

Embora toda água contenha uma certa concentração de metais devida à contaminação geoquímica natural, outros fatores contribuem para o enriquecimento de certos elementos. Os efluentes industriais, as chuvas ácidas, o próprio tratamento químico das águas nas estações de captação e a corrosão dos encanamentos são os principais fatores desta contaminação(2).

Embora o teor natural de cobre em águas não poluídas seja da ordem de $0,05 \text{ mg.l}^{-1}$, a legislação de águas para consumo humano (decreto n.º 12.486, de 20-10-78) estipula em 1 mg.l^{-1} a concentração máxima permitida.

É sabido que águas contendo cobre em concentrações acima de 5 mg.l^{-1} tornam-se perceptíveis ao paladar e,

quando acima de 15 mg.l^{-1} , geralmente causam vômitos.

Sendo o sulfato de cobre largamente utilizado como algicida para controlar o "bloom" de algas em reservatórios, o teor deste metal na água potável pode atingir valores acima de 8 mg.l^{-1} (3). Outro fator que muito tem contribuído para a lixiviação de certos metais do solo e posterior solubilização dos mesmos são as chuvas ácidas.

O presente trabalho visa quantificar o teor de cobre na água potável da cidade de Campinas, a qual supre 99% da sua demanda captando a água do Rio Atibaia. A variação diária na concentração do metal, o efeito da amostragem analítica e da corrosão serão também avaliados. A técnica analítica empregada, ainda que bastante simples, mostra que a análise de traços de metais pode ser feita, com os devidos cuidados, dispensando o uso de sofisticados equipamentos.

Metodologia

Vidraria

Toda a vidraria utilizada foi previamente lavada com ácido nítrico 10%

(V/V) pelo menos 24 horas. Para o preparo das soluções foi utilizada água bidestilada e deionizada.

Reagentes

Solução de hidroxilamina $0,025 \text{ M}$. Foi dissolvido $1,74 \text{ g}$ de cloreto de hidroxilamônio ($\text{NH}_2\text{OH.HCl}$) em 1.000 ml de água deionizada.

Solução tampão de tetraborato de sódio $0,1 \text{ M}$. Foram dissolvidos $38,14 \text{ g}$ de tetraborato de sódio ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) em 1.000 ml de água deionizada.

Reagente para determinação de nítrito. Em 750 ml de água deionizada foram adicionados $5,00 \text{ g}$ de ácido sulfanílico ($4\text{-NH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{H}$) e 15 ml de ácido clorídrico concentrado. A mistura foi aquecida até dissolução. Após resfriamento à temperatura ambiente, adicionaram-se $0,5 \text{ g}$ de dicloreto de $\text{N}(1\text{-naftil})\text{-Etilenodiamônio}$ ($\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{Cl}_2\text{N}_2$) e completou-se o volume para 1.000 ml com água deionizada.

Solução estoque de cobre $0,01 \text{ M}$. Foi dissolvido $0,24968 \text{ g}$ de sulfato de cobre pentahidratado ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) em 1.000 ml de água deionizada. As soluções $1 \times 10^{-4} \text{ M}$ e $1 \times 10^{-6} \text{ M}$ fo-

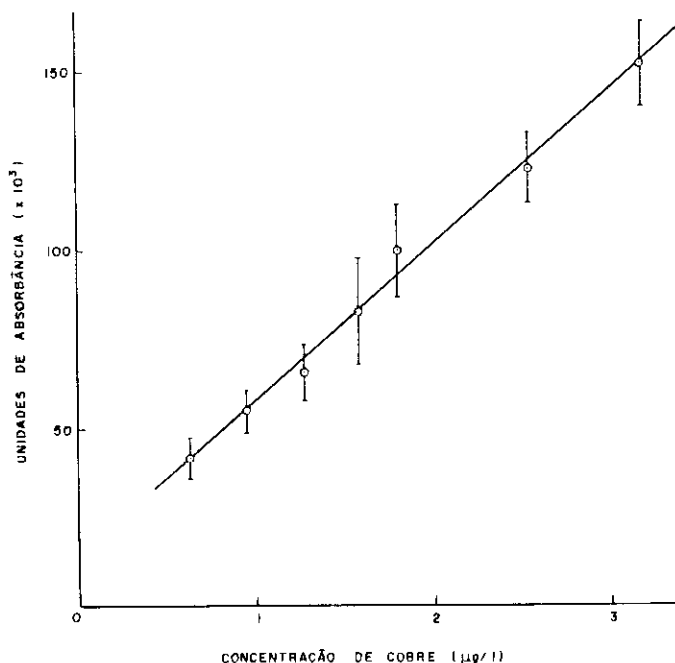


Figura 1 — Curva de calibração do cobre

(1) PhD. Professor Assistente Doutor do Instituto de Química da Unicamp, Professor Colaborador junto ao Depto. de Hidráulica e Saneamento da FEL, Limeira.

(2) Instituto de Química da Unicamp.

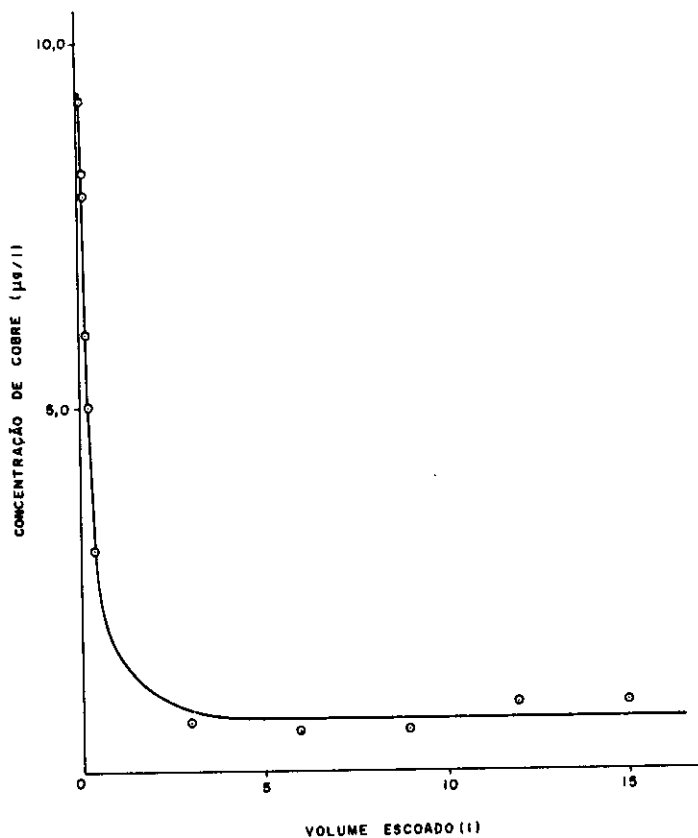


Figura 2 — Variação da concentração do cobre nos primeiros 15 l, escoados após a permanência de 40 horas na tubulação

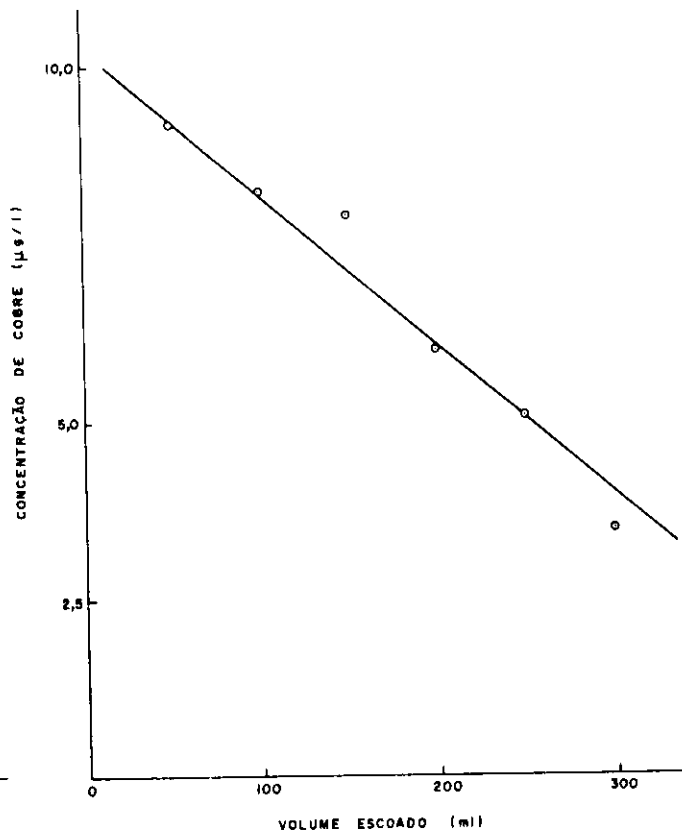


Figura 3 — Detalhe da variação da concentração do cobre nos primeiros 300 ml escoados após a permanência de 40 horas na tubulação

ram preparadas a partir da diluição apropriada da solução estoque.

Procedimento

A determinação de cobre foi feita seguindo o procedimento descrito por Jardim e Rohwedder (4). Neste método, traços de cobre catalisam a oxidação da hidroxilamina a nitrito quando em meio alcalino.

Aliquotas de 10,0 ml da amostra foram tratadas com 0,5 ml de tampão borato e 0,2 ml da solução de hidroxilamina. As amostras foram acondicionadas no escuro por 120 minutos. O nitrito gerado foi então determinado adicionando-se 2,0 ml do reagente para nitrito. Após 30 minutos, medidas de absorbância foram feitas em 540 nm.

Na figura 1 encontra-se uma curva de calibração típica deste método. Os resultados são médias de pelo menos nove réplicas e as barras verticais correspondem à estimativa do desvio-padrão.

Resultados

Primeiramente investigou-se a variação da concentração do cobre na água potável em função do tempo de armazenamento nas tubulações. Em um estudo semelhante, porém, utilizando para estudo o metal chumbo, Mora e Harrison (5) verificaram que a concentração do chumbo em amostras coletadas

aleatoriamente durante o dia eram 55% menores que aquelas coletadas na primeira amostragem do dia.

Como pode ser visto na figura 2, em uma amostra mantida nas tubulações por 40 horas, a concentração de cobre decresce rapidamente nos 3 l amostrados inicialmente. Note que para os primeiros 200 ml, a concentração do metal é de 9,2 ppb, permanecendo então aproximadamente constante em 1 ppb após escoamento destes primeiros 3 l. Um estudo mais detalhado da diminuição da concentração do cobre nos primeiros 300 ml coletados para esta mesma amostra encontra-se na figura 3.

A fim de se verificar a importância da amostragem na determinação da concentração do cobre na água potável, um segundo procedimento foi adotado para a coleta da amostra. Neste procedimento a torneira era aberta pelo menos 15 minutos antes da amostragem. Isto implica reduzir ao máximo o tempo de retenção da amostra na tubulação.

Os resultados obtidos adotando-se este segundo procedimento encontram-se na figura 4. É interessante notar que a concentração do metal permanece basicamente constante em torno do valor de 1 ppb. Estes dados indicam que o tempo de permanência nas tubulações fornece a lixiviação do cobre devido à corrosão(6).

A figura 5 mostra a variação diurna da concentração do cobre na água potável. As amostras foram coletadas num período de 16 horas e em intervalos de duas horas. O valor médio obtido durante a amostragem foi de 3 ppb.

Conclusões

Os resultados obtidos neste estudo indicam que os teores de cobre na água potável de Campinas estão bem abaixo dos valores estipulados pela atual legislação estadual, isto é, 1.000 µg.l⁻¹. No entanto, seria interessante lembrar que a variação da concentração do cobre é sazonal e estes dados certamente estão sujeitos a uma provável flutuação.

De acordo com Angino e colaboradores(2) um dos principais processos responsáveis pela contaminação por cobre da água potável é o tratamento químico recebido nas estações de tratamento (ETA). No entanto, quando se comparam os teores de cobre obtidos por Jardim e Rohwedder (4) para amostra do Rio Atibaia a montante da captação, pode-se concluir que a contaminação é mínima, uma vez que ambas as concentrações são similares.

A corrosão, no entanto, mostra ser um processo determinante no aumento da concentração do metal nas águas que permanecem nas tubulações por

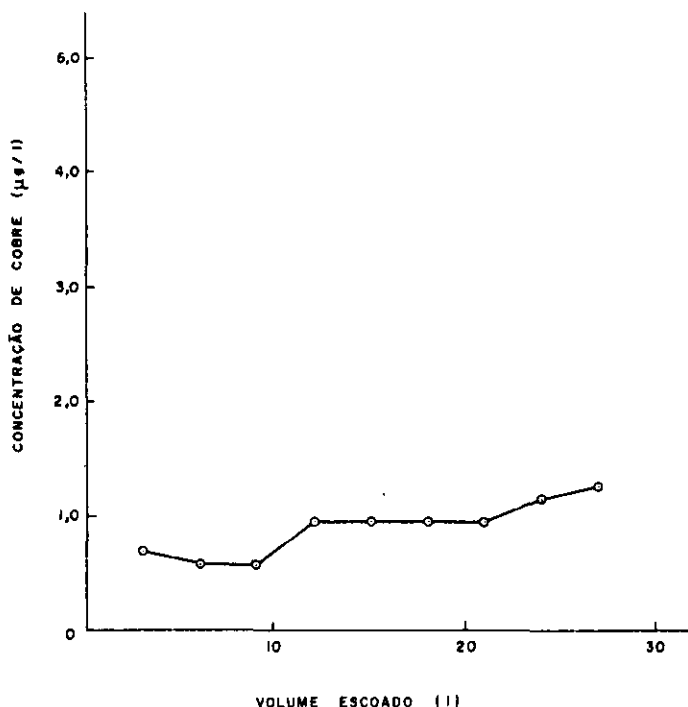


Figura 4 — Variação da concentração do cobre em amostras cujo tempo de detenção nas tubulações era mínimo

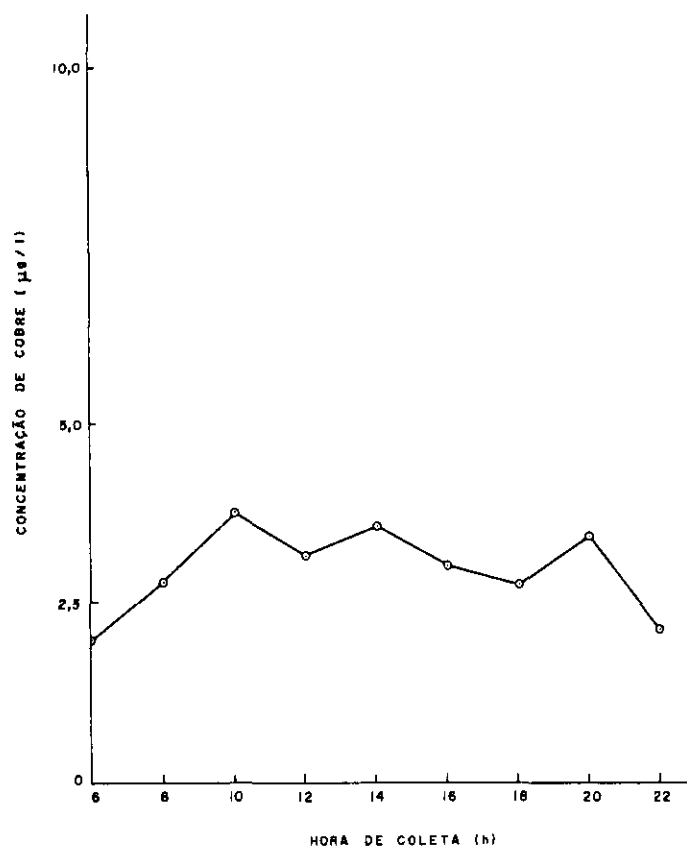


Figura 5 — Perfil da variação da concentração do cobre nas amostras coletadas entre 6 e 22 horas

concentrações a níveis de traço de cobre baseado na oxidação catalítica da hidroxilamina pelo metal. O nitrito produzido nesta reação é então determinado classicamente pela espectrofotometria. Este método, ainda que bastante simples, apresenta uma exatidão comparável a outras técnicas analíticas sofisticadas tais como a voltametria (4). Nos testes de recuperação, a exatidão do método varia em torno de 94% para amostra contendo teores de cobre em torno de 2 ppb ($n = 10$).

Resumo

A determinação de cobre na água para consumo humano na cidade de Campinas foi feita utilizando a técnica de reação catalítica.

Concentrações de cobre da ordem de 1 µg/l foram determinadas indiretamente medindo-se o nitrito gerado na oxidação catalítica da hidroxilamina pelo metal.

Diferentes técnicas de amostragem foram investigadas. Nas amostras coletadas após a permanência de 40 horas na tubulação, os teores de cobre foram, em média, dez vezes maiores que os encontrados nas amostras coletadas após o escoamento por 15 minutos.

Num estudo do perfil da variação da concentração do cobre no decorrer do dia (das 6 às 22 horas), observou-se uma variação mínima deste parâmetro, oscilando em torno de 3,5 µg/l. Estes teores estão bem abaixo da concentração máxima permitida, isto é, 1000 µg/l.

Referências

- Perry, R. e McIntyre, A. E. "Organic micropollutants and the protection of water supplies. Effluent and Water Treatment Journal, 26 (1), 15-18 (1986).
- Angino, E.; Wixson, B. G.; Smith, I., "Drinking Water Quality and Chronic Disease", Environmental Science & Technology, 11 (7), 660-665 (1977).
- De Barry, D. W.; Kidwell, J. R.; Malish, D. "Corrosion in Potable Water Systems", Contract N.º 68-01-5834; Office of Drinking Water, Environmental Protection Agency, Washington, D. C. (1982).
- Jardim, W. F. e Rohwedder, J. J. R. "Catalytic Reactions: Determination of Trace Amounts of Copper in Natural Samples", Analyst, 111 (7), 849-850 (1986).
- Mora, S. J. e Harrison, R. M., "Lead in tap water: contamination and chemistry", Chemistry in Britain, 900-906 (1984).
- Rossun, J. R., "Pitting in Copper Water Tubing", J. Am. Water Works Association, 77 (10), 70-73 (1985).

períodos superiores a 24 horas. Os resultados obtidos indicam que a concentração do metal decresce sensivelmente nos primeiros 3 litros escoados atingindo então valores dez vezes inferiores àqueles obtidos nos primeiros 100 ml coletados.

Este aspecto foi recentemente abordado por Mora e Harrison (5) em um

trabalho sobre a determinação do teor de chumbo em água potável na Inglaterra. Os autores, usando quatro diferentes tipos de amostragem, obtiveram resultados distintos em 135 amostras analisadas.

Finalmente, sob o ponto de vista analítico, o método utilizado neste estudo permite a quantificação de con-