

Série
Cadernos de Referência
Ambiental
v. 2

Ecotoxicologia do cobre e seus compostos

Maria de Fátima M. Pedrozo
Doutor

Irene Videira de Lima
Doutor



NOCLÉO DE ESTUDOS AVANÇADOS DO MEIO AMBIENTE
CIMA - CENTRO DE INFORMAÇÕES DO MEIO AMBIENTE



CENTRO DE RECURSOS AMBIENTAIS



Salvador
2001

Série Cadernos de Referência Ambiental, v. 2

Ecotoxicologia do cobre e seus compostos

Copyright © 2001 Centro de Recursos Ambientais - CRA

Todos os direitos reservados e protegidos pela Lei 5988 de 14/12/73.

Nenhuma parte deste livro poderá ser reproduzida ou transmitida sem autorização prévia por escrito da Editora, sejam quais forem os meios empregados: eletrônicos, mecânicos, fotográficos, gravações ou quaisquer outros.

GOVERNO DO ESTADO DA BAHIA
CÉSAR BORGES

**SECRETARIA DO PLANEJAMENTO,
CIÊNCIA E TECNOLOGIA**
LUIZ CARREIRA

CENTRO DE RECURSOS AMBIENTAIS - CRA
FAUSTO AZEVEDO



Catalogação na Fonte do Departamento Nacional do Livro

N194e

Pedrozo, Maria de Fátima Menezes.

Ecotoxicologia do cobre e seus compostos /
Maria de Fátima M. Pedrozo, Irene Videira de Lima. -
Salvador : CRA, 2001.

128 p. ; 15 x 21cm. - (Cadernos de referência
ambiental ; v. 2)

ISBN 85-88595-05-2

1. Cobre - Aspectos ambientais. 2. Cobre -
Toxicologia. I. Lima, Irene Videira de. II. Centro de
Recursos Ambientais (BA) III. Título. IV. Série.

CDD - 363.738

CENTRO DE RECURSOS AMBIENTAIS - CRA

Rua São Francisco, 1 - Monte Serrat

42425-060 – Salvador - BA - Brasil

Tel.: (0**71) 310-1400 - Fax: (0**71) 314-1414
cra@cra.ba.gov.br / www.cra.ba.gov.br

Os metais apresentam uma longa e remota intimidade com a história da humanidade. Não fossem eles, seja por uma beleza encantadora, seja por características imediatamente úteis em cada momento próprio, e, por óbvio, não teríamos chegado até aqui, pelo menos na forma como hoje nos conhecemos.

Presentes nas ferramentas que permitiram grandes saltos evolutivos, presentes em processos de magia, nas artes também, e depois nas ciências, eles são, indubitavelmente, parceiros na grande escalada humana.

Mas apesar de tanta e tão extensa convivência, nem todos os registros são positivos. Isto é, muitos dos metais, ao lado de seus indiscutíveis benefícios, também se mostram associados a um legado de injúrias e dores, no plano coletivo e no individual. A bem da verdade, esses fatos negativos não derivaram de malignidades inerentes aos metais, porém de usos inadequados que, por várias vezes, deles foram feitos.

A pergunta que então se explicita é se podem eles, além de suas vantagens, muitas já bem conhecidas e dominadas, trazer embutidas quantidades de perigo e de ameaça. A resposta é sim. A pergunta subsequente automática fica sendo: e como tirar cada proveito de seu uso impedindo simultaneamente qualquer possibilidade ameaçadora?

Aí a resposta é uma só: conhecimento, o qual precisa ser permanentemente buscado e atualizado.

Eis o propósito desses sete volumes que inauguram a série *Cadernos de Referência Ambiental*, publicação do Núcleo de Estudos Avançados do Meio Ambiente (NEAMA), do CRA, cobrindo mercúrio, cobre, chumbo, ferro, cromo, cádmio e manganês.

Construir e estimular inteligência de gestão ambiental é o propósito do NEAMA. Tal missão se coaduna com o que acabamos de antes escrever. Destarte, poderíamos resumir assim: essa é uma modesta

contribuição para melhor virmos a entender, no ambiente local, a ecocinética e a ecodinâmica de alguns metais de nosso interesse imediato. Esses textos, ora entregues à comunidade, todos de alta qualidade científica, fazem parte de um grande esforço para planejar as ações de gerenciamento de suas presenças em nossos compartimentos ambientais. As revisões monográficas devem-se seguir medidas concretas de determinação e vigilância ambientais e de inventário do uso corrente.

É motivo de múltiplo júbilo poder redigir esta singela nota. Primeiro, por um dia haver tido a pretensão de ser um profissional dessa especialidade: ecotoxicólogo. Segundo, por estar vivendo a honrosa oportunidade de liderar o CRA, quando a instituição lança ousados projetos de aprimoramento da gestão ambiental, inclusive no que concerne à produção, sistematização e circulação de informações técnico-científicas.

E, em terceiro lugar, por apresentar aos leitores um conjunto de textos produzidos por oito especialistas, de respeitáveis currículos em toxicologia e comprovadas experiências profissionais, e que nos têm distinguido com suas amizades.

Poucas vezes na história dos órgãos ambientais do país houve a feliz reunião dos fatores que levaram a este importante produto agora lançado pelo CRA. Que seu valor e sua utilidade atinjam a todos quanto estão empenhados em construir e garantir um ambiente melhor.

Centro de Recursos Ambientais

Fausto Azevedo

Diretor Geral



O Centro de Recursos Ambientais - CRA, ao criar o Núcleo de Estudos Avançados do Meio Ambiente - NEAMA, dá um passo significativo na busca da excelência técnico-científica sobre as questões ambientais e do desenvolvimento sustentável no Estado da Bahia.

As monografias sobre a ecotoxicologia dos metais Cádmio, Chumbo, Cobre, Cromo, Ferro, Manganês e Mercúrio marcam o início da publicação, pelo NEAMA, da Série Cadernos de Referência Ambiental, que divulgará o conhecimento técnico-científico de interesse das universidades, institutos de pesquisas, empresas, organizações governamentais e não governamentais como subsídio às ações e programas governamentais e privados e da sociedade, cujo desenvolvimento interfere na conservação e na qualidade ambientais.

Esta publicação fornece uma base sólida sobre a identificação de cada metal e seus compostos; as propriedades físico-químicas; a ocorrência, o uso e as fontes de exposição; o transporte, a distribuição e a transformação no meio ambiente; os padrões de contaminação ambiental e da exposição humana; as formas tóxicas e os efeitos à saúde; a avaliação dos riscos à saúde humana e ao meio ambiente.

Ao disponibilizar as investigações desenvolvidas por especialistas das diversas áreas do conhecimento, cumpre o NEAMA o seu papel de promover e apoiar o desenvolvimento de pesquisas em ciências ambientais, proporcionando a qualificação do capital humano e institucional em práticas aplicadas à gestão dos recursos naturais, inserindo a temática ambiental no âmbito da sociedade.

Centro de Recursos Ambientais

Teresa Lúcia Muricy de Abreu

Diretora de Recursos Ambientais

Série Cadernos de Referência Ambiental

v. 1 - Ecotoxicologia do mercúrio e seus compostos

SOBRE OS AUTORES

Maria de Fátima Menezes Pedrozo

Farmacêutica-bioquímica pela Faculdade de Ciências Farmacêuticas (FCF) da Universidade de São Paulo (USP). Mestre em Análises Toxicológicas (FCF/USP). Doutor em Toxicologia, área de Saúde Ambiental, pela Faculdade de Saúde Pública (USP). Realizou período de estudos na *Cattedra di Medicina del Lavoro dell'Università degli Studi di Brescia*, Itália. Perito Criminal Toxicologista no Núcleo de Toxicologia Forense do Instituto Médico Legal do Estado de São Paulo. Professor Adjunto, responsável pelas disciplinas Toxicologia Industrial e Análises Toxicológicas no Curso de Farmácia e Bioquímica da Universidade Paulista. Professor Adjunto, responsável pela disciplina de Toxicologia Geral e Análises Toxicológicas da Faculdade de Farmácia e Bioquímica da Universidade de Guarulhos (UNG). Docente responsável pela disciplina de Toxicologia Ocupacional e Forense do Curso de Especialização em Análises Clínicas e Toxicológicas (UNG).

Irene Videira de Lima

Farmacêutica-bioquímica pela Faculdade de Ciências Farmacêuticas (FCF) da Universidade de São Paulo (USP). Mestre em Análises Clínicas e Toxicológicas na área de Análises Toxicológicas (FCF/USP). Doutor em Toxicologia (FCF/USP). Perito Criminal Toxicologista no Núcleo Toxicologia Forense do Instituto Médico Legal do Estado de São Paulo (aposentada). Professor Adjunto de Toxicologia, responsável pelas disciplinas Toxicologia Industrial e Análises Toxicológicas do Curso de Farmácia e Bioquímica das Faculdades “Oswaldo Cruz”.

PRODUÇÃO DE MONOGRAFIA

InterTox

www.intertox.com.br
intertox@uol.com.br

COORDENAÇÃO TÉCNICA

Alice A. M. Chasin

COORDENAÇÃO ADMINISTRATIVA

Moysés Chasin

TECNOLOGIA DA INFORMAÇÃO

Marcus E. M. da Matta

PRODUÇÃO EDITORIAL



alquimed@svn.com.br

COORDENAÇÃO EDITORIAL

E PROJETO GRÁFICO

Ricardo Baroud

REVISÃO DE TEXTOS

Helena Guimarães

PRODUÇÃO ARTÍSTICA

lynunesmaia@bol.com.br

CONCEPÇÃO, COORDENAÇÃO

E CAPA

Magaly Nunesmaia

CAPA E ILUSTRAÇÕES

Antonello L'Abbate

PRODUÇÃO GRÁFICA



COORDENAÇÃO E IMPRESSÃO GRÁFICA

Jeffrey Bittencourt Ordine

EDITORAÇÃO ELETRÔNICA

Patrícia Chastinet

Índice

| | |
|---|-----------|
| 1 Identificação do metal e seus compostos..... | 15 |
| 1.1 Sinônimos e nomes comerciais..... | 16 |
| 1.2 Identificadores..... | 16 |
| 1.3 Aspecto e forma..... | 16 |
| 2 Propriedades físico-químicas..... | 17 |
| 3 Ocorrência, uso e fontes de exposição..... | 21 |
| 3.1 Ciclo e ocorrência na natureza..... | 22 |
| 3.2 Produção..... | 23 |
| 3.3 Uso industrial..... | 27 |
| 3.4 Fontes de contaminação ambiental..... | 30 |
| 3.4.1 Naturais..... | 30 |
| 3.4.2 Antropogênicas..... | 30 |
| 3.5 Contaminação ambiental..... | 31 |
| 3.5.1 Ar..... | 31 |
| 3.5.2 Água e sedimentos..... | 33 |
| 3.5.3 Solo..... | 38 |
| 4 Transporte, distribuição e transformação no meio ambiente..... | 41 |
| 4.1 Transporte ambiental e distribuição..... | 42 |
| 4.1.1 Ar..... | 42 |
| 4.1.2 Água e sedimento..... | 43 |
| 4.1.3 Solo..... | 47 |
| 4.1.4 Efluentes e lodo de esgoto..... | 49 |

| | |
|---|------------|
| 4.1.5 Biodegradação e degradação abiótica..... | 51 |
| 4.2 Bioacumulação..... | 52 |
| 4.2.1 Microrganismos..... | 53 |
| 4.2.2 Plantas e animais aquáticos..... | 54 |
| 4.2.3 Plantas e animais terrestres..... | 64 |
| 4.3 Riscos ao meio ambiente e acidentes relatados..... | 69 |
| 5 Padrões de contaminação ambiental e de exposição humana..... | 73 |
| 5.1 Exposição ambiental..... | 74 |
| 5.1.1 Ar..... | 74 |
| 5.1.2 Água..... | 74 |
| 5.1.3 Solo..... | 75 |
| 5.2 Exposição da população em geral..... | 76 |
| 5.2.1 Ar e água..... | 76 |
| 5.2.2 Alimentos e bebidas..... | 77 |
| 5.3 Exposição ocupacional..... | 79 |
| 5.4 Ingresso corpóreo humano total..... | 80 |
| 6 Formas tóxicas e efeitos à saúde..... | 83 |
| 7 Toxicocinética..... | 89 |
| 7.1 Absorção..... | 90 |
| 7.2 Distribuição..... | 95 |
| 7.3 Excreção..... | 97 |
| 8 Toxicodinâmica..... | 99 |
| 8.1 Essencialidade..... | 100 |
| 8.2 Bases bioquímicas da toxicidade do cobre..... | 101 |
| 9 Avaliação dos riscos à saúde humana e ao meio ambiente..... | 105 |
| 10 Metodologia analítica..... | 109 |
| 11 Gestão de resíduos..... | 111 |
| 12 Conclusões e recomendações..... | 115 |
| Referências bibliográficas..... | 119 |

Lista de Tabelas

| | |
|---|----|
| TABELA 1 – Identificadores e propriedades físico-químicas do cobre e de alguns sais..... | 20 |
| TABELA 2 – Composição dos minérios de cobre..... | 22 |
| TABELA 3 – Composição do concentrado de minério de cobre..... | 23 |
| TABELA 4 – Operações e reações ocorridas durante a fundição de cobre e conseqüente exposição ocupacional.... | 28 |
| TABELA 5 – Consumo de cobre em 1988 (em milhares de toneladas), segundo os diferentes usos industriais.... | 29 |
| TABELA 6 – Concentrações de cobre em águas naturais..... | 34 |
| TABELA 7 – Esquema da lixiviação de cromoarseniato de cobre de vigas de madeira tratadas para o ambiente aquático..... | 37 |
| TABELA 8 – Efeitos da fixação do cromo (Cr) na perda por lixiviação dos elementos do preservante cromoarseniato de cobre em pinho vermelho após simulação de duas horas de chuva (precipitação).... | 38 |
| TABELA 9 –Concentrações de cobre detectadas nos diferentes meios do entorno da indústria de galvanoplastia do município de Guararema, estado de São Paulo, 1989..... | 40 |

| | |
|---|----|
| TABELA 10 – Faixa de concentração de alguns ligantes presentes em águas naturais..... | 45 |
| TABELA 11 – Potenciais incrementos na concentração de metais em solo pelo uso de lodo de esgoto na agricultura... | 50 |
| TABELA 12 – Concentrações tóxicas de cobre para diferentes espécies de água doce, segundo o tipo de exposição e efeito..... | 55 |
| TABELA 13 – Concentrações tóxicas de cobre para diferentes espécies de água salgada, segundo o tipo de exposição e efeito..... | 56 |
| TABELA 14 – Valores de cobre recomendados por diferentes instituições ou países para a água potável..... | 75 |
| TABELA 15 – Concentrações máximas permitidas de diferentes metais em lodo de esgoto utilizado na agricultura, segundo diversos países..... | 75 |
| TABELA 16 – Concentrações de cobre em alimentos..... | 78 |
| TABELA 17 – Concentrações na atmosfera do ambiente de diferentes áreas das fundições de cobre e dos diversos metais presentes no minério..... | 79 |
| TABELA 18 – Limites de exposição para o cobre adotados por diferentes instituições..... | 81 |
| TABELA 19 – Ingestão diária média de cobre adotada por diferentes países..... | 82 |
| TABELA 20 – Ingestão diária recomendada (IDR) para cobre... | 82 |
| TABELA 21 – Respostas do organismo frente às diferentes concentrações de cobre ingeridas/dia..... | 84 |
| TABELA 22 – Manifestações clínicas da Síndrome de Wilson.... | 86 |
| TABELA 23 – Principais modificadores da absorção intestinal de cobre..... | 92 |

| | |
|--|-----|
| TABELA 24 – Concentração média de cobre nos fluidos gastrintestinais e secreção diária no homem..... | 95 |
| TABELA 25 – Principais cuproenzimas com atividade oxidativa e redutora no homem..... | 100 |
| TABELA 26 – Respostas esperadas para várias faixas de concentrações de cobre na água..... | 108 |
| TABELA 27 – Principais métodos adotados para a análise de cobre em diferentes matrizes..... | 110 |

Desde que o homem primitivo aprendeu a moldar utensílios e armas, a partir de fragmentos de cobre, iniciou-se a procura por metais valiosos



chapa de cobre

Esboço da estrutura cristalina

1

Identificação do metal e seus compostos

1.1 Sinônimos e nomes comerciais

- cobre
- pó metálico
- *cuprum* (latim)
- bronze dourado
- pó de bronze, dentre outros.

1.2 Identificadores

Nome químico: cobre

Fórmula: Cu

Nº CAS: 7440-50-8

Nº NIOSH RTECS: GL5324000

Nº OHM/TADS: 7216649

Nº DOT: não relatado

Nº HSDB: 1622

1.3 Aspecto e forma

O cobre, metal marrom-avermelhado e nobre, como o ouro e a prata, é o primeiro elemento do grupo IB da Tabela Periódica. Apresenta quatro estados de oxidação: metálico (Cu^0), íon cuproso (Cu^+), íon cúprico (Cu^{++}) e íon trivalente (Cu^{+++}). Sua abundância isotópica natural é de 69,17% para o ^{63}Cu e de 30,83% para o ^{65}Cu . Dentre as suas propriedades destacam-se a elevada condutividade térmica e elétrica, maleabilidade, baixa corrosividade (ou resistência à corrosão), capacidade de se amalgamar e aspecto agradável (WHO, 1998; ATSDR, 1990; BARCELOUX, 1999). Pode ser encontrado em vários sais minerais e compostos orgânicos, apresentando-se na natureza tanto na forma elementar como metálica. O QUADRO 1 ilustra as formas de ocorrência das espécies de cobre.

As ilustrações que compõem a abertura de cada capítulo retratam a técnica da gravura em metal como meio de expressão artística



2

Propriedades físico-químicas

A espécie metálica é estável em ambientes secos; reage lentamente com a umidade do ar formando um filme amorfo esverdeado de hidroxicarbonatos e hidroxissulfatos sobre a superfície do metal, protegendo-o contra posterior oxidação. Esta forma é pouco solúvel em água e em soluções salinas; é solúvel em soluções ácidas somente na presença de um agente oxidante, como o ácido nítrico e ácido sulfúrico concentrado. É ainda solúvel em soluções alcalinas de hidróxido de amônio, de carbonato de sódio e de cianeto na presença de oxigênio (WHO, 1998; ATSDR, 1990; BARCELOUX, 1999).

QUADRO 1 – Formas de ocorrência das espécies de cobre

| Íon metálico livre | Complexos inorgânicos | Complexos orgânicos | Colóides Grandes polímeros | Ligações de superfície | Fase sólida (sólido e rede de cristal) |
|---------------------|--|--|----------------------------|--|---|
| Cu-aq ²⁺ | CuCO ₃ CuOH ⁺ Cu(CO ₃) ₂ Cu(OH) ₂ | $ \begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{C}=\text{O} \\ \backslash \quad \diagup \\ \text{NH}_2 \quad \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{Cu} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{O} \quad \text{NH}_2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O}=\text{C}-\text{CH}_2 \end{array} $ <p>Fulvato</p> | Inorgânico Orgânico | $ \begin{array}{c} \text{Fe}-\text{OCu} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C}=\text{O} \quad \text{O}-\text{Cu} \end{array} $ | CuO Cu ₂ (OH) ₂ CO ₃ Estado sólido |

| | | |
|------------|--|------------|
| Solução | | |
| Dissolução | | Partículas |

FONTE – STRUMM, MORGAN, 1995

O íon cuproso é instável em solução aquosa, dissociando-se rapidamente em íon cúprico e elementar. Os poucos compostos cuprosos estáveis em água são extremamente insolúveis, como o cloreto cuproso (WHO, 1998; BARCELOUX, 1999). Foi demonstrado que complexos cuprosos podem ser formados nas águas dos mares por processos fotoquímicos e persistir por várias horas (ATSDR, 1990).

O estado de oxidação mais importante no meio ambiente aquático ou *in natura* é o bivalente. Todo cobre monovalente presente no meio ambiente, quando não se encontra complexado, é rapidamente oxidado por qualquer agente oxidante do entorno. O íon cúprico liga-se preferentemente a ligantes inorgânicos como H_2O , OH^- , CO_3^{2-} e SO_4^{2-} , via oxigênio, e a compostos orgânicos através do grupos fenólicos e carboxílicos. Esta forma divalente pode, ainda, adsorver-se rapidamente a vários óxidos metálicos hidratados, incluindo os de ferro, alumínio e manganês. Os compostos cúpricos e complexos são geralmente solúveis em água, e de coloração azul ou verde (WHO, 1998; ATSDR, 1990; BARCELOUX, 1999).

A forma trivalente do cobre é um forte oxidante, ocorrendo em poucos compostos. Nenhum deles apresenta relevância industrial ou ambiental (WHO, 1998; ATSDR, 1990; BARCELOUX, 1999).

As propriedades físico-químicas do cobre e de alguns de seus sais estão descritas na TABELA 1.

TABELA 1 – Identificadores e propriedades físico-químicas do cobre e de alguns sais

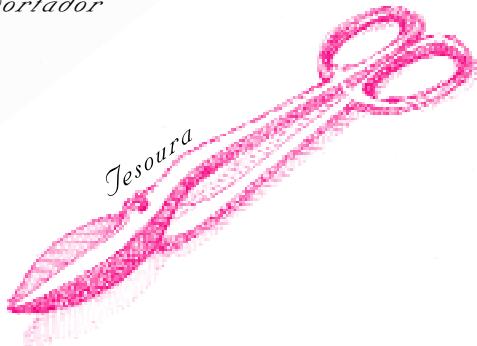
| Identificador e propriedades físico-químicas | Cobre | Sulfato cúprico | Óxido cuproso | Hidróxido de cobre | Cloreto de cobre |
|--|---|---|------------------------|---------------------|--|
| Nº CAS | 7440-50-8 | 7758-98-7 | 1317-39-1 | 20427-59-2 | 7758-89-6 |
| Nº NIOSH/RTECS | GL5324000 | GL8800000 | | | |
| Nº OHM/TADS | 7216649 | 7216650 | | | |
| Nº DOT | Não relatado | NA 9109/DOT: ORM-E | | | |
| Nº HSDB | 1622 | 916 | | | |
| Fórmula molecular | Cu | CuSO ₄ .5H ₂ O | Cu ₂ O | CU(OH) ₂ | CuCl |
| Peso molecular | 63,55 | 159,6 | 141,3 | 97,56 | 98,99 |
| Ponto de ebulição (ºC) | 2567 | Decompõe-se em CuO a 650°C | | Decompõe-se a 140°C | Decompõe-se a 1.490°C |
| Ponto de fusão (ºC) | 1.083,4 | Decompõe-se ligeiramente a > 200°C | 1235 | | Decompõe-se a 430°C |
| Pressão de vapor (KPa) | 1,33 a 1.870°C | | | | |
| Reatividade | Reage com HNO ₃ diluído, H ₂ SO ₄ conc. e ácidos orgânicos; reage violentamente com ácido hidrazóico, ácido sulfídrico, azida sódica, nitrato de amônia, bromatos, cloratos, iodatos, cloro, flúor e peróxidos. Pode reagir com acetileno formando compostos explosivos. | Reage com Mg, NH ₄ Cl e álcalis. Os produtos de decomposição o incluem SO ₂ . | | | Reage com agentes oxidantes, metais alcalinos; os produtos de decomposição o incluem gás clorídrico. |
| Solubilidade em água | Insolúvel | 143 g/L a 0°C | Praticamente insolúvel | 2,9 mg/L a 25°C | 0,062 g/L |

FONTES – ATSDR, 1990; CHRIS, 2000; HSDB, 2000; WHO, 1998

Ferramentas



... para
cortar
a chapa



3

*Ocorrência,
uso e fontes
de exposição*

3.1 Ciclo e ocorrência na natureza

O cobre é amplamente distribuído na natureza no estado elementar, como sulfetos, arsenitos, cloreto e carbonatos. Na crosta terrestre, apresenta uma abundância natural de aproximadamente 60 mg/kg (50 ppm) e $2,5 \times 10^{-4}$ mg/litro nos mares. Ocorre em muitos minérios, na forma de óxidos ou sulfetos, como ilustra a TABELA 2. A malaquita, a calcopirita e a calcocita são as principais fontes de cobre. O conteúdo de cobre nos depósitos minerais varia de 0,5 a 5% do peso; as rochas ígneas contêm 0,010% e as rochas cristalinas, 0,0055% do peso (ATSDR, 1990; HSDB, 2000; WHO, 1998); os arenitos apresentam entre 10 a 40 ppm de cobre, os xistos, entre 30 a 150 ppm e os xistos marinhos, entre 20 a 300 ppm (HSDB, 2000). O beneficiamento do minério ocorre próximo ao local de mineração pela Trituração do minério prensado ao qual é adicionado o agente de flotação. A espuma contendo cobre é removida, desidratada e o concentrado, cuja composição está listada na TABELA 3, é transportado para a fundição (BURGESS, 1995).

TABELA 2 – Composição dos minérios de cobre

| Óxidos | | Sulfetos | |
|---------------|--|-----------------|--------------------------------|
| Malaquita | $\text{Cu}_2\text{CO}_3\text{.Cu(OH)}_2$ | Calcocita | Cu_2S |
| Azurita | $2\text{CuCO}_3\text{.Cu(OH)}_2$ | Calcopirita | CuFeS_2 |
| Cuprita | Cu_2O | Covalita | CuS |
| Atacamita | CuCl_2 | Bornita | $\text{FeS.2Cu}_2\text{S.CuS}$ |
| Brocantita | $\text{CuSO}_4\text{.3Cu(OH)}_2$ | | |

FONTE – BURGESS, 1995

Por estar presente na crosta terrestre, a principal fonte natural de cobre são as poeiras. Outras fontes naturais, em ordem de importância,

TABELA 3 – Composição do concentrado de minério de cobre

| Elemento | Proporção (%) |
|------------|---------------|
| Cobre | 16-32 |
| Arsênio | 0,001-6,7 |
| Chumbo | 0,003-1,3 |
| Zinco | 0,004-2,2 |
| Cádmio | 0,001-0,04 |
| Molibdênio | 0,1-0,5 |

FONTE – BURGESS, 1995

são os vulcões, os processos biogênicos, incêndios florestais e névoas aquáticas. Os ventos, por possibilitarem a movimentação do metal depositado no solo da superfície terrestre, são fatores importantes na distribuição do metal, distribuindo até 65% do cobre emitido pelas fontes naturais para a atmosfera. A atividade vulcânica injeta pós e partículas na atmosfera, as quais também se depositam no solo e nas águas superficiais (WHO, 1998).

Como outros metais, é, também, distribuído através do meio ambiente pela precipitação e fluxo das águas que transportam as partículas. Dependendo deste fluxo, as partículas se depositam e formam os sedimentos. Uma fonte importante de cobre nos sedimentos aquáticos oceânicos são os organismos mortos (WHO, 1998).

NRIAGU (1989), apud WHO (1998), estimou que as concentrações médias de cobre emitidas por fontes naturais são de:

- poeiras transportadas pelos ventos, $0,9-15 \times 10^3$ toneladas
- incêndios florestais, $0,1-7,5 \times 10^3$ toneladas
- partículas vulcânicas, $0,9-18 \times 10^3$ toneladas
- processos biogênicos, $0,1-6,4 \times 10^3$ toneladas
- névoas de água marinha, $0,2-6,9 \times 10^3$ toneladas

3.2 Produção

As reservas mundiais de cobre atingiram, em 1999, um total de 650 milhões de toneladas de metal contido. Cerca de 40% dessas reservas

estão concentradas no Chile (24,6%) e Estados Unidos (13,9%). As reservas brasileiras somaram 11,9 milhões de toneladas de cobre contido. A FIGURA 1 apresenta a localização de nossas jazidas (SILVEIRA FILHO, 2000). No quadro mundial de reservas, a participação brasileira conservou-se no nível de 1,8% (DNPM, 1999).

A produção mundial de concentrado de cobre, em metal contido, alcançou, no ano de 1999, uma quantidade de 12,6 milhões de toneladas, registrando um aumento de 3,3% em relação a 1998.

Os principais produtores foram os países que detêm as maiores reservas do minério. O Chile, com 34,4% do total da produção, e os Estados Unidos, com 13,1%, lideraram a produção mundial. A participação brasileira na produção de concentrado de cobre, em metal contido, ficou em 0,2% da produção mundial. Quanto ao metal, segundo estimativas do *International Copper Study Group*, a produção mundial de cobre refinado foi de 14 milhões de toneladas em 1999. Os Estados Unidos, a Alemanha, o Chile, o Japão e a China foram os principais produtores do metal. A produção brasileira atingiu o patamar de 1,4% do total mundial de cobre refinado (DNPM, 1999).

A produção brasileira de cobre contido no concentrado alcançou, em 1999, um total de 31.371 t (85.792 t de concentrado, com teor médio de 36,6%). A Mineração Caraíba S/A, única produtora de concentrado de cobre no Brasil, localizada no município de Jaguarari - Bahia, possui reservas lavráveis de cobre suficientes para assegurar uma vida útil da mina por mais seis anos, considerando a manutenção do mesmo nível médio de produção dos últimos três anos. A mineradora previu para 2000 uma produção de 31.000 t de cobre contido no concentrado. A produção de cobre primário, realizada apenas pela empresa Caraíba Metais S/A, situada em Camaçari, Bahia, atingiu em 1999, 193.014 t (DNPM, 1999).

A produção de cobre vem declinando paulatinamente a cada ano, como ilustra o GRÁFICO 1, tornando-se insuficiente ao atendimento interno, implicando, assim, dependência externa de 80%. Em relação ao ano anterior, a produção de concentrado, em termos de metal contido, situou-se abaixo de 9,5%. Essa desaceleração constatada é fruto da paralisação e encerramento das atividades da mina a céu aberto da Mineração Caraíba S/A, ocorrida em setembro de 1998 (DNPM, 1999).



FIGURA 1 – Localização das jazidas de cobre brasileiras

O cobre secundário, obtido a partir de resíduos de processo produtivo primário (sucata nova) ou de obsolescência (sucata velha), principalmente de usinas nos estados de São Paulo e Rio de Janeiro, apresentou em 1999 uma produção de 54.220 t, quantidade praticamente igual à registrada no ano anterior (DNPM, 1999).

O Brasil, em 1999, importou 582.534 t de concentrado de cobre sulfetado, equivalentes a 195.149 t em metal contido, a um custo de US\$ 219,29 milhões, procedentes primordialmente do Chile, com 60,0% do valor total, e Peru, com 19,0%. Os produtos semimanufaturados de cobre totalizaram 117.153 t, no valor de US\$ 193,71 milhões, destacando-se o catodo de cobre, com importações de 106.105 t e valor de US\$ 173,55 milhões, provenientes basicamente do Chile, com 84,0% do valor total, e Peru, com 13,0%. Os manufaturados de cobre perfizeram 21.709 t, com valor de US\$ 70,69 milhões, oriundos principalmente do Chile, com 40,0% do valor total, e da Argentina, com 11,0%. Os compostos químicos

somaram 1.269 t, numa evasão de divisas de US\$ 1,76 milhão, provenientes em sua maioria do Peru e do Chile (DNPM, 1999).

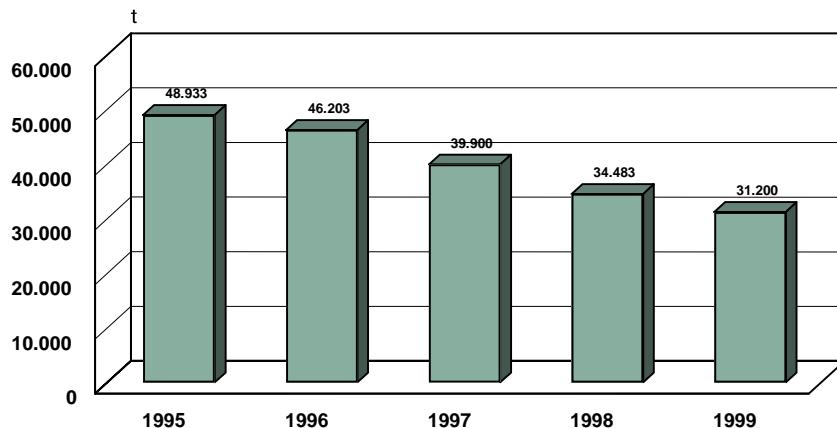


GRÁFICO 1 – Produção anual brasileira de cobre no período de 1995 a 1999

FONTE – DNPM, 1999

No ano de 1999 foram exportadas 627 t de concentrado de cobre, no valor de US\$ 332 mil, destinadas ao Canadá, com 76,0% do valor total, e ao Chile, com 24,0% do total. Os produtos semimanufaturados somaram 29.604 t, no valor de US\$ 35,31 milhões, tendo destaque o catodo de cobre, no total de 21.172 t, com receita de US\$ 30,81 milhões, destinada principalmente aos Estados Unidos. Os manufaturados totalizaram 47.519 t, com valor de US\$ 87,78 milhões, enviados basicamente para Argentina, com 40,0% do valor total, e aos Estados Unidos, com 15,0%.

O consumo aparente de concentrado de cobre alcançou, em 1999, um total de 226.301 t de metal contido, revelando uma quantidade 31,1% superior ao registrado em 1998. Tal incremento foi motivado pela maior demanda de concentrado. No que concerne ao cobre metálico, o consumo aparente passou de 314.820 t, em 1998, para 313.840 t, registrando uma diminuição de 0,3%. Os preços médios do concentrado de cobre, praticados pela Mineração Caraíba, passaram de US\$ 554/t em 1998 para US\$ 498/t, representando uma redução de 10,1% no período. Para o metal, a cotação LME atingiu o valor médio de US\$ 1.573/t, cifra 2,7% inferior à praticada

em 1998. No Brasil, onde os preços adotados baseiam-se nos fixados na LME, o catodo de cobre da Caraíba Metais passou, em média, de US\$ 1.738/t no ano de 1998 para US\$1.667/t em 1999, revelando uma redução de 4,1% (DNPM, 1999).

O consumo nacional do cobre metálico deverá subir algo em torno de 6,0% a 8,0% a partir do ano 2000, motivado pelos investimentos que estão sendo realizados nos setores de energia e telecomunicações (DNPM, 1999).

3.3 Uso industrial

A necessidade mundial de cobre é de 15×10^6 toneladas de cobre/ano. Um terço é derivado da reciclagem de metal e o restante proveniente da mineração, especialmente sulfeto de cobre e refino do cobre, extraído. Após a mineração, o minério é prensado e concentrado por flotação. Este material contém 5-15% de cobre. A maior parte do cobre primário é produzida a partir dos minérios contendo sulfeto. Estes minérios são fundidos, formando, num primeiro estágio, a escória contendo óxidos de ferro ou de enxofre e, em seguida, pela oxidação do sulfeto de cobre, o cobre metálico e dióxido de enxofre. É a partir do cobre metálico que se obtêm os principais compostos de cobre de uso industrial. O sulfato de cobre é um subproduto na produção de cobre, formado durante a refinação do minério com ácido sulfúrico (ATSDR, 1990; BARCELOUX, 1999; BURGESS, 1995).

As operações desenvolvidas nas fundições de cobre, bem como os toxicantes aos quais os trabalhadores estão expostos, encontram-se listadas na TABELA 4.

A combinação única das propriedades do metal, durabilidade, condutividade elétrica e térmica e maleabilidade, determina sua ampla aplicação (GUNTHER, 1998):

- ligas
- manufatura de fios e condutores
- galvanoplastia
- utensílios de cozinha
- tubulações residenciais e para linhas de serviço

TABELA 4 – Operações e reações ocorridas durante a fundição de cobre e consequente exposição ocupacional

| Operação | | | | | | | |
|------------|---|-------------------------------------|--|--|--|--|--|
| Tipo | Finalidade | Equipamento | Reações | | Exposi ção ocupaci | | |
| Calcinação | Secagem do concentrado do minério | Calcinador | $2\text{Cu}_2\text{S} + 3\text{O}_2 \rightarrow 2\text{Cu}_2\text{O} + 2\text{SO}_2$ (calcinado) | | Poeira do minério SO_2 CO Calor | | |
| | Controlar a quantidade de S | | | | | | |
| | Producir o calcinado | | | | | | |
| Fundição | Produc mate Sulfeto Cu-Fe (35% Cu) e escória de sílica | Forno Reverberatório Elétrico | $\text{Cu}_2\text{S} + 2\text{CuO} \rightarrow 4\text{Cu} + \text{SO}_2$ | $2\text{Cu} + \text{FeS} \rightarrow \text{Cu}_2\text{S} + \text{Fe}$ (mate) | Poeira con chumbo (8) | | |
| | Carga (<i>charge</i>) é concentrada ou calcinada, precipitados reciclados, escória do conversor, poeiras fundentes, calcários e sílica fundente | | | | Poeira fun CO Poeira e fu mate SO_2 | | |
| | | | | | | | |
| | | | | | | | |
| Conversão | Produc o cobre empolado (98,5%) <i>copper blister</i> | Conversor | $2\text{Cu}_2\text{S} + 3\text{O}_2 \rightarrow 2\text{Cu}_2\text{O} + 2\text{SO}_2$ | $\text{Cu}_2\text{S} + 2\text{CuO} \rightarrow 4\text{Cu} + \text{SO}_2$ | Poeira con chumbo (8) | | |
| | | | | | Poeiras fu CO, SO_2 Poeira e fu metal | | |
| Refinação | Produc cobre doméstico (> 99,5% Cu) | Refino eletrolítico | $\text{Banho eletrolítico de CuSO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$ Cu (impuro) $\rightarrow \text{Cu}_2 \rightarrow$ (puro) | | Névoa de | | |

FONTE – BURGESS, 1995

- manufatura de moedas
- inseticidas, fungicidas, algicidas e desinfetantes
- tintas antiincrustantes
- baterias
- eletrodos
- pigmentos

A TABELA 5 ilustra o consumo de cobre na manufatura de fios, condutores e tubulações, no ano de 1988.

TABELA 5 – Consumo de cobre em 1988 (em milhares de toneladas), segundo os diferentes usos industriais

| Usos | Construção civil | Elétrica/eletrônica | Uso industrial |
|--------------------------|------------------|---------------------|----------------|
| Fio de cobre | 0 | 4.293 | 0 |
| Bastão de cobre | 5 | 164 | 34 |
| Laminado de cobre | 240 | 140 | 225 |
| Tubo de cobre | 551 | 0 | 424 |
| Ligas de cobre (fio) | 7 | 9 | 65 |
| Liga de cobre (bastão) | 338 | 114 | 462 |
| Liga de cobre (laminado) | 66 | 123 | 443 |
| Liga de cobre (tubo) | 14 | 8 | 110 |
| Peças fundidas | 142 | 58 | 292 |
| Total | 1.363 | 4.909 | 2.055 |

FONTE – WHO, 1998

Do total de cobre utilizado anualmente no mundo, 65% é empregado na indústria elétrica e eletrônica, cerca de 15% na construção civil e os restantes 20%, em equipamentos de transporte, ar condicionado e refrigeração, peças de equipamentos de engenharia e domésticos, equipamentos hidráulicos (WHO, 1998).

O sulfato de cobre é mundialmente utilizado para inibir o crescimento de algas em reservatórios municipais, equipamentos de irrigação, piscinas e sistemas de refrigeração industriais (WHO, 1998). Porém, somente 7% de sua produção é empregada no tratamento de água, 65% é utilizada na agricultura e 28% na indústria, incluindo a produção de cromoarseniato de cobre (preservante de madeira), galvanoplastia e manufatura de corantes (ATSDR, 1990).

O óxido de cobre é utilizado como catalisador e corante de cerâmicas. É encontrado em baterias, eletrodos, tintas e inseticidas. O

cloreto de cobre é utilizado como desinfetante, na preservação da madeira, desodorante e dessulfurizante em destilados do petróleo, em fotografia, na purificação da água e como aditivo alimentar (MEDITEXT, 2000; MOORE, 1997).

Várias ligas à base de cobre (alumínio, cobalto, manganês, níquel, zinco) foram introduzidas no mercado para fabricação de pontes e coroas dentárias. Recentemente, pequenas quantidades de platina ou paládio foram introduzidas para aumentar a durabilidade e reduzir o escurecimento dessas peças.

O cobre é ainda constituinte do dispositivo intra-uterino de contracepção. Sua liberação é necessária para a contracepção. Estes dispositivos contêm cerca de 100-150 mg de Cu (MEDITEXT, 2000; MOORE, 1997; WHO, 1998).

3.4 Fontes de contaminação ambiental

3.4.1 Naturais

A exposição ambiental ao cobre é inevitável. Estima-se que mais de 75.000 toneladas sejam liberadas para a atmosfera anualmente, das quais um quarto decorre de fontes naturais e o restante é decorrente de atividades antropogênicas (MOORE et al., 1997).

Como o cobre e seus compostos estão presentes na crosta terrestre, sua erosão e lixiviação liberam quantidades significativas do metal, na forma de poeiras, para o ar atmosférico, solo e águas superficiais.

3.4.2 Antropogênicas

As fontes antropogênicas de cobre incluem a emissão pelas atividades de mineração e fundição, pela queima de carvão como fonte de energia e pelos incineradores de resíduos municipais. Outras fontes de menor relevância incluem seu uso como agente antiaderente em pinturas, na agricultura (fertilizante, algicida, suplemento alimentar) e excretas de animais e humanos (esgotos) (ATSDR, 1990; WHO, 1998).

As atividades de mineração e refino de cobre são as fontes emissoras de cobre mais importantes. Várias ligas metálicas contêm cobre, como o latão (amálgama com o zinco) e o bronze (amálgama com cerca

de 10% de estanho) (WHO, 1998). De modo geral, o fluxo de cobre atmosférico decorrente de fontes antropogênicas é três vezes maior do que o fluxo do metal proveniente de fontes naturais (HSDB, 2000).

A utilização de resíduos sólidos, como o lixo doméstico e aqueles procedentes da agricultura em processos de compostagem são fontes riquíssimas de elementos metálicos, sendo o lixiviado oriundo desses processos rico em metais. GROSSI (1993) analisou 65 amostras (61 de “composto” de lixo doméstico em vários graus de maturação e quatro de biocomposto) provenientes de 21 usinas de compostagem brasileiras que operam com diferentes tipos de sistemas foram realizadas para verificação das concentrações dos seguintes metais: Pb, Cu, Zn, Ni, Cr, Cd, Hg, Fe e Al. As amostras eram procedentes de usinas localizadas nos estados do Rio de Janeiro, São Paulo, Minas Gerais, Espírito Santo, Alagoas, Paraíba, Rio Grande do Norte, Rio Grande do Sul, Distrito Federal e Amazonas. O intervalo de concentração (em mg/kg) para o cobre, para as amostras de composto maduro, semimaduro e cru foram, respectivamente: 61-271; 72-2.991 e 66-1.970. A maioria dos resultados das análises das amostras de composto cru e semimaduro está acima dos valores aceitáveis adotados na Alemanha, de 60 mg/kg para uso em solo.

3.5 Contaminação ambiental

3.5.1 Ar

As concentrações médias de cobre na atmosfera variam de 5 a 200 ng/m³ (BARCELOUX, 1999). A emissão de cobre no ar representa somente uma pequena fração de 0,4% do cobre liberado para o meio ambiente (ATSDR, 1990). Em 1985, a USEPA - *United States Environmental Protection Agency* conduziu um estudo para estimar as emissões de cobre para a atmosfera, relacionando as seguintes fontes: fundições primárias de cobre, 43-6.000x10³ kg/ano; processamento de minério de cobre e ferro, 480-660x10³ kg/ano; produção de ferro e aço, 112-240x10³ kg/ano; fundições secundárias de cobre, 160x10³ kg/ano; produção de sulfato de cobre, 45x10³ kg/ano; fundição de chumbo, 5,5-65x10³ kg/ano; fundição de zinco, 1,8-36x10³ kg/ano e produção de carbono, 13x10³ kg/ano (ATSDR, 1990).

Na República da Armênia, durante as décadas de 70 e 80, a liberação de metais para a atmosfera, nas regiões urbanas e próximo às

minas, era superior às concentrações máximas permitidas. Com o corte de 80% na produção industrial, no início da década de 90, a emissão decresceu. O total de cobre emitido por fontes estacionárias foi estimado em 5 t/ano em 1988 passando para 0,001 t/ano em 1995 (KURKJIAN, 2000).

As concentrações de Fe, Zn, Pb, Cu, Cr, Mn e Ni determinadas no ar urbano de três localidades da cidade do Porto, Portugal decresceram, em magnitude, respectivamente do Fe ao Mn. O local contendo um antigo incinerador e resíduos sólidos de um grande hospital foi a região que apresentou a maior concentração destes metais. Com relação ao Cu na atmosfera, sua concentração neste referido local foi de 123 ng/m³ contra os 20 e 34 ng/m³ das outras duas regiões avaliadas. Estas concentrações não diferiram das observadas, em 1986, na mesma cidade (VASCONCELOS, TAVARES, 1998).

As condições metereológicas, como temperatura do ar, velocidade dos ventos e umidade relativa do ar influenciam as concentrações de metais na atmosfera. CERCASOV et al., (1998) determinaram a concentração de diversos metais na atmosfera de Bucareste e Stuttgart demonstrando estas influências. As concentrações de cobre na atmosfera de Bucareste e Stuttgart foi respectivamente de 21,0 e 8,9 ng/m³/ano, encontrando-se os maiores valores no verão.

As atividades de recuperação do solo no vale de Guadiamar e Aznalcázar, após o derramamento do efluente da mina de cobre de Aznalcollar, Espanha, foram monitorados através da determinação da qualidade do ar em duas estações próximas ao local central atingido. Ainda que os limites legais não fossem ultrapassados, verificou-se a liberação diária de concentrações elevadas de partículas totais inaláveis e de elementos como As, Cd, Cu, Mn, Ni, Pb, Sn, Tl e Zn. No primeiro período de monitorização (maio-junho) as concentrações não foram muito elevadas devido à baixa convecção atmosférica e elevada umidade da pirita derramada. Com a intensa convecção atmosférica e secura do ar ocorrida no verão, esses valores se elevaram em julho-agosto, tornando a decair em setembro-outubro, exceto para o cobre, cuja concentração manteve-se elevada por outras fontes de emissão como as fumigações. As concentrações médias de cobre variaram de 15 a 210 ng/m³ na região de Aznalcázar e de 96 a 571 ng/m³ no vale de Guadiamar (QUEROL et al., 1999).

Na década de 80, as concentrações médias de cobre na atmosfera foram de 5-50 ng/m³ para as áreas rurais e de 30-200 ng/m³ em áreas urbanas africanas, enquanto que níveis de 2.000-9.500 ng/m³ foram relatados próximos à fundições de cobre (DAVIES, BENNETT, 1985, in GROBLER, 1999).

FORTOUL et al. (1996) compararam a concentração de metais no tecido pulmonar proveniente de residentes da cidade do México autopsiados na década de 50 e de 80. Os teores mostraram-se bem mais elevados nas amostras da década de 80 do que nas coletadas nos anos 50, respectivamente, a concentração média de cobre foi 44,8 mg/g e 10,0 mg/g. Estas diferenças parecem estar associadas ao aumento da concentração de poluentes na área metropolitana da cidade do México nos últimos anos estudados.

3.5.2 Água e sedimentos

ADACHI et al. (1998) analisaram 609 amostras de água de chuva de três regiões da cidade de Kobe, Japão, coletadas durante cinco anos (janeiro de 1991 a dezembro de 1995). As concentrações de Pb²⁺ Cu²⁺ e Ni²⁺ foram mais elevadas na região B, respectivamente de 0,16, 1,58, 1,36 mg/L, sugerindo que não houve dispersão das partículas através das montanhas e demonstrando a interferência da situação geográfica na concentração dos poluentes na água de chuva. As concentrações desses elementos nas regiões A e C foram, respectivamente, de 0,06 e 0,07 mg/L para o Pb, de 1,07 e 0,97 mg/L para o Cu e de 0,49 e 0,39 mg/L para o Ni.

A presença de metais pesados na bacia do rio Sapucaí-mirim, onde a principal fonte poluidora é a indústria do couro, foi avaliada mediante a coleta de amostras de água em seis estações diversas. Os teores mais expressivos de cobre foram detectados no sedimento das águas que banhavam o município de São João da Barra, de 63,4 a 69,6 µg/g para o período de julho a novembro, indicando uma oscilação nas atividades industriais (AVELAR et al., 1997).

O lago Greifen (Suíça) recebe tributários cheios de nutrientes e poluentes de esgoto e da agricultura. As concentrações de cobre total encontradas foram de 5 a 20 nM dependendo da profundidade, sendo a

concentração de cobre livre seis a sete ordens de magnitude menor do que a total. Assim, mais de 99% do total de cobre dissolvido deve estar presente na forma de complexos orgânicos de origem biológica, provavelmente liberados durante a floração das algas, mas de natureza ainda desconhecida (SIGG et al., 1995).

Na Armênia, devido ao tratamento inadequado do esgoto e resíduos industriais, do uso de praguicidas na agricultura, dos escoamentos superficiais urbanos e das atividades de mineração, as águas superficiais recebem grande quantidade de metais. O rio Hrazdan apresenta uma concentração de cobre equivalente a 21 mg/L, 21 vezes maior que a concentração máxima aceitável adotada pelo país. O Lago Sevan, o maior da Armênia, recebe cerca de quatro toneladas anuais de cobre modificando os ciclos biogeoquímicos que ali ocorrem tanto no local de poluição como distante dele (KUKJIAN, 2000).

O estudo realizado por ISLAM et al. (2000) em águas superficiais e solo de quatro regiões de Bangladesh confirmou o esperado para regiões tropicais com aluvião; a concentração dos diferentes metais analisados (Al, Mg, Ca, Na, K, As, Ba, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn) é maior do que os valores médios mundiais relatados. Para o cobre, as concentrações obtidas foram de 7,71, 18,3, 18,9, e 11,9 µg/L em água não filtrada dos quatro distritos estudados, e de 5,4, 4,3 e 11,9 µg/L em água filtrada de três dos distritos estudados; o valor médio mundial reportado para o cobre foi de 3 µg/L.

TABELA 6 – Concentrações de cobre em águas naturais

| Área | Cu (nM) | Referências * |
|-------------------------------|---------|------------------------------------|
| Rios da costa oeste americana | 17 | WINDOM et al., 1991 |
| Rio Mississipi | 23 | SHILLER, BOYLE, 1985 |
| Rio Amazonas | 24 | SHILLER, BOYLE, 1985 |
| Lago Constância | 5-20 | SIGG et al., 1982 |
| Lago Michigan | 10 | SHAFER, ARMSTRONG, 1990 |
| Lago Cristalina ^a | 5 | SIGG, 1993, personal communication |
| Oceano Pacífico | 0,5-5 | BURLAND, FRANKS, 1983 |
| Água de chuva | 10-300 | SIGG, 1993, personal communication |

* citadas por STUMM, MORGAN (1995) da forma como mencionadas pelos referidos autores

a - lago dos Alpes suíços

FONTE – STUMM, MORGAN, 1995

Diversos metais foram avaliados em sedimentos do estreito de Jurubatuba, município de Niterói, Rio de Janeiro, Brasil. Os sedimentos superficiais apresentaram os maiores fatores de enriquecimento para Zn, Pb e Cu. As concentrações mais elevadas dos metais coincidem com os sedimentos de menor granulação e menor condição de energia. As concentrações de cobre no sedimento do estreito variaram de 5 a 213 ppm. Os valores observados são comparáveis aos obtidos em sedimentos de estuários de regiões urbanizadas e industrializadas, como no golfo de Veneza (3-44 ppm), no estuário do Weser, Alemanha (23-28 ppm), estuário do Ganges, Índia (4-53 ppm) e na baía de Belfast, Reino Unido (11-54 ppm) (BAPTISTA NETO et al., 2000).

A concentração de cobre nos sedimentos do Lago Greifein (Suíça) variou de 0,13 a 1,35 $\mu\text{mol}/\text{kg}$, dependendo da estação do ano, a qual determina a concentração de ligantes e os ciclos redox do lago. Durante o verão (junho a setembro) uma fração significativa do material depositado consiste de carbonato de cálcio (cerca de 80% do peso seco, medido como cálcio). A quantidade de óxido de manganês é elevada durante os meses de dezembro e janeiro. Entretanto, como a velocidade de sedimentação de cobre é maior no verão, este fato pode ser interpretado como devido à preponderância de ligação a material orgânico ao invés de carbonato de cálcio. A remoção do cobre pela sedimentação é menos eficiente no verão do que a do zinco (SIGG et al., 1995).

O estudo realizado no grande canal que conecta Hangzhou a Beijing, China, mostrou que a concentração de cobre no sedimento é várias ordens de magnitude maior do que sua concentração na água, respectivamente 143,77 mg/kg e 0,008 mg/L. Devido à elevada concentração de metais nas águas e sedimentos do canal, ocorre contaminação dos bancos de areia, solo e difusão para o lençol freático, que apresentam concentrações médias de 23,08 mg/kg, 26,72 mg/kg e de 0,005 mg/L, respectivamente. No lençol freático, os valores de referência citados foram de 0,001 mg/L (WENG, CHEN, 2000).

O cobre oriundo das tubulações pode elevar sua concentração no sistema público de abastecimento de água dependendo da acidez, dureza da água, temperatura, conteúdo de CO_2 na água, duração do contato entre a água e a tubulação, idade e da extensão da tubulação de cobre ou peças hidráulicas de latão (BARCELOUX, 1999).

Segundo MERANGER et al. (1979), apud WHO (1998), a concentração de cobre em águas distribuídas por 70 municípios canadenses encontrava-se entre $\leq 0,02$ mg/L a 0,75 mg/L. Em cerca de 20% do suprimento de água distribuída, os níveis de cobre estavam significativamente acima das correspondentes amostras de água tratadas. O aumento foi maior nas áreas onde a água era mole e corrosiva.

Nos EUA, 85% das amostras de água de torneira apresentaram concentração de cobre inferior a 0,06 mg/L e 98% apresentaram menos de 0,46 mg/L. Menos de 1% excedeu em 1 mg/L sendo o maior valor obtido equivalente a 2,37 mg/L (USEPA, 1991, in WHO, 2000).

As diferenças entre a concentração de cobre em amostras de água corrente e parada foram evidenciadas após levantamento da literatura disponível. No Canadá, as concentrações de cobre em água corrente proveniente de poços privados eram extremamente baixas; entretanto, mais de 53% da água parada apresentou concentrações superiores a 1 mg de Cu/L. Estudo realizado na cidade de Seattle mostrou que a concentração média de cobre em água corrente e parada era, respectivamente, de 0,16 e 0,45 mg/L, com 24% das amostras excedendo a 1,0 mg/L. Nos países baixos, valores de cobre entre 0,2 e 3,8 mg/L foram relatados para água parada por um período de 16 h, excedendo, nestas condições, o limite máximo de cobre na água potável adotado pelo país equivalente a 3,0 mg/L (WHO, 1998).

O cobre pode, ainda, ser lixiviado dos locais de disposição de resíduos. A forma de cobre nesses locais pode afetar a lixiviação, particularmente por chuva ácida. Este processo aumenta consideravelmente quando o pH da água aplicada ao solo poluído encontra-se abaixo de 3,4. As concentrações encontradas de cobre em lixiviados de aterros sanitários foram de 0,1-1,0 ppm (ATSDR, 1990).

Preservantes de madeira à base de arseniatos de cobre e cromo, muito utilizados em vigas de madeira de estacarias e docas, podem ser lixiviados para o ambiente aquático. Vários são os fatores que determinam a velocidade e quantidade dos elementos no lixiviado, como ilustra a TABELA 7. Há uma correlação direta entre o nível de Cr (VI) não fixado no processo de tratamento da madeira e a concentração dos componentes do preservante no lixiviado, como é demonstrado na TABELA 8 (HINGSTON et al., 2001).

TABELA 7 – Esquema da lixiviação de cromoarseniato de cobre de vigas de madeira tratadas para o ambiente aquático

| Período | Descrição | Principais fatores afetam a velocidade lixiviação |
|---------------------------------|---|---|
| Inicial (primeiras horas) | Perda dos depósitos superficiais | Área da superfície |
| Intermediário (dias/semanas) | <p>Absorção por capilaridade e difusão da água para a madeira e perda dos componentes não fixados</p> <p>Solvatação dos produtos de fixação dos preservantes (especialmente cobre)</p> <p>Formação dos complexos solúveis de cobre e cromo com íons cloreto e hidróxido</p> <p>Dissociação dos complexos meramente precipitados no lúmen das células traqueídicas ao invés dos complexos com carboidratos e lignina</p> | <p>Tipo de viga e gra fixação</p> <p>Manuseio após o tratamento</p> <p>Volume da madeir</p> |
| Longa duração (meses/anos) | <p>Dissociação reversível dos metais de sua ligação iônica, redistribuição para a superfície e perda</p> <p>Decaimento físico e biológico da madeira</p> | <p>Salinidade e pH</p> <p>Tipo de viga, volu madeira e pH</p> <p>Categoria do dano</p> |

FONTE – HINGSTON et al., 2001, modificado

TABELA 8 – Efeitos da fixação do cromo (Cr) na perda por lixiviação dos elementos do preservante cromoarsenato de cobre em pinho vermelho após simulação de duas horas de chuva (precipitação)

| % fixação de Cr | Cr(VI) | Lixiviação ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$) | | |
|--------------------|--------|--|-----|-----|
| | | Total Cr | Cu | As |
| 68,2 | 799 | 1.499 | 755 | 120 |
| 84,1 | 200 | 376 | 162 | 96 |
| 92,6 | 53 | 71 | 34 | 4 |
| 98,2 | 0,1 | 2 | 4 | 3 |

FONTE – HINGSTON et al., 2001

Outros usos de cobre, como na cobertura de telhados, podem favorecer a contaminação das águas através de sua lixiviação. Nessas estruturas, a lixiviação é proporcional ao volume de precipitação recebida, à maior exposição à ação dos ventos e à menor inclinação em relação ao horizonte (WALLINDER et al., 2000). A adição de sulfato de cobre à água dos lagos e reservatórios para controlar a formação de algas pode alterar a concentração do metal nestes locais. No entanto, a concentração de cobre na coluna de água geralmente retorna aos níveis pré-tratamento dentro de poucos dias (ATSDR, 1990).

As concentrações de cobre em águas superficiais americanas é inferior a 20 $\mu\text{g}/\text{L}$. O estudo conduzido para avaliar a distribuição de cobre, manganês, ferro, chumbo e zinco nas águas e sedimentos estuáricos de Kelag demonstrou que os níveis desses metais foram, respectivamente, de 10,0 $\mu\text{g}/\text{L}$, 27,1 $\mu\text{g}/\text{L}$, 106,5 $\mu\text{g}/\text{L}$, 4,1 $\mu\text{g}/\text{L}$, 17,9 $\mu\text{g}/\text{L}$. Este estuário encontrava-se contaminado com chumbo, manganês e ferro (HSDB, 2000).

3.5.3 Solo

Segundo NRIAGU (1990), citado por DUDKLA, MILLER (1999), as quantidades de cobre depositadas no solo são da ordem de 971.000 t/ano, dependendo da fonte de emissão:

- processos agrícolas e resíduos de animais 67.000 t/ano
- resíduos de madeira, 28.000 t/ano
- resíduo urbano, 26.000 t/ano
- efluente de esgoto, 13.000 t/ano

- resíduos sólidos provenientes de indústrias metalúrgicas e fundições, 4.300 t/ano
- cinzas de carvão mineral, 214.000 t/ano
- descarte de produtos, 592.000 t/ano
- fertilizantes e turfa, 1.400 t/ano
- deposição atmosférica, 25.000 t/ano

As regiões com maior concentração do metal foram aquelas onde fundições de cobre estavam presentes e o impacto de contaminação dificilmente excedia de 100 km do local. A correlação do cobre com os demais metais estudados foi geralmente fraca, exceto pela península de Kola, onde elevada correlação com arsênio e selênio foi observada, em virtude da emissão desses metais pela fundição próxima (STEINNES et al., 1997).

Foram avaliadas as composições do solo nas proximidades de depósitos de resíduos domésticos na Bacia do rio Piracicaba, estado de São Paulo, Brasil. As concentrações médias de cobre a jusante do corpo de resíduos do lixão de Itatiba, de Piracicaba e Paulínea apresentaram seus maiores valores durante o período chuvoso – 52, 76 e 25 µg/g, respectivamente, contra os 29, 37, 15, µg/g do período seco. Comparando-se com o valor de referência de 50 µg/g, observa-se um enriquecimento na concentração de cobre no solo das regiões de Itatiba e de Piracicaba. Embora as concentrações de cobre na região de Paulínea encontrem-se abaixo do valor de referência, apresentam enriquecimento de até seis vezes em relação ao solo-controle analisado, demonstrando a importância do reconhecimento das tendências de enriquecimento do solo e do uso de um controle para avaliar a contaminação (HEITZMANN Jr., 1999).

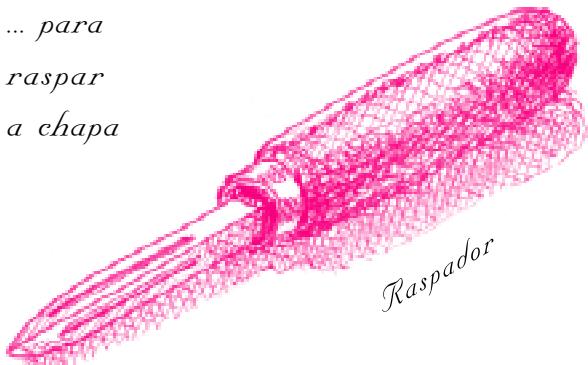
GUNTHER (1998) avaliou os impactos ambientais decorrentes da operação de processos de galvanoplastia desenvolvidos por indústria localizada no município de Guararema, Vale do Paraíba, São Paulo, Brasil, no ano de 1989. As concentrações de cobre detectadas nos diferentes meios estão apresentadas na TABELA 9. Foram detectados altos teores de metais no solo e lodo do córrego, caracterizando uma fonte secundária de emissão de contaminantes. As concentrações encontradas na vegetação de capim Brachiária, tanto na raiz como no caule, mostraram que este vegetal é capaz de retirar o metal do solo e retê-lo em seu organismo, funcionando como elo da cadeia alimentar. As concentrações do metal nas águas superficiais, de poço artesiano e nos efluentes líquidos da indústria apresentaram concentrações de cobre inferiores ao padrão adotado.

TABELA 9 – Concentrações de cobre detectadas nos diferentes meios do entorno da indústria de galvanoplastia do município de Guararema, Estado de São Paulo, 1989

| | Solo (mg/kg peso seco) | Lodo (mg/kg peso seco) | Água de poços freáticos (mg/L) | Efluentes líquidos (mg/L) | Água superficial Córrego de Antinhas (mg/L) | V |
|----------------------------------|--|------------------------------|---|---------------------------------|---|--|
| Concentração de cobre | 0,4 m ^e - 7,0-322,0 1,0m ^e - 7,0-94,0 | 17,2 - 292,5 ^a | nd-0,005 | 0,04-0,08 | 0,03 - 0,40 ^a | ^a ^b ^c ^d |
| Padrão de exposição | - | nm | 1,0 ^{1,2} | 1,0 ² | 1,0 ^{1,2} | ² |
| Referência³ | - | nm | | | | C F |

NOTAS – a - Local de emissão; b - Jusante a 300 m da emissão; c - Nascente; d - Jusante a 600 m da emissão; e - Profundidade do solo; ¹ Resolução CONAMA nº 20/86; ² Decreto Estadual 8468/76; ³ Na indisponibilidade do padrão de exposição, o resultado foi comparado com uma amostra de referência (região de Santa Branca, São Paulo, Brasil); nm = não mencionado; nd = não detectado

*... para
raspar
a chapa*



Raspador

4

Transporte, distribuição e transformação no meio ambiente

Como o cobre e seus compostos estão presentes na crosta terrestre, a liberação de fontes naturais para o ar e água é significativa. Deve-se, assim, considerar os valores de referência (normalmente encontrados) e distingui-los dos níveis elevados que podem ser resultantes de atividades antropogênicas.

A forma físico-química do cobre determina seu comportamento no meio ambiente e sua disponibilidade na biota. Por exemplo, o cobre incorporado à estrutura da rede mineral é inerte e de pouco significado ecológico. A maioria dos métodos analíticos, não distingue a forma de cobre presente. Sabe-se somente o total do metal contido na matriz, mas não a natureza dos complexos ou compostos presentes e sua labilidade ou disponibilidade. Os dados disponíveis demonstram que a labilidade do cobre varia consideravelmente com o meio. Por exemplo, a maior parte do cobre presente no solo encontra-se na forma mineral ou firmemente ligada a matrizes orgânicas (ATSDR, 1990).

4.1 Transporte ambiental e distribuição

4.1.1 Ar

O cobre é liberado para a atmosfera na forma de material particulado ou adsorvido a partículas, em geral como partículas de óxidos, sulfatos ou carbonatos. É removido por sedimentação gravitacional, deposição das partículas ou pelas chuvas e neblinas. A velocidade de remoção e distribuição do cobre depende das características da fonte emissora, do tamanho das partículas, da velocidade dos ventos.

Geralmente, a força gravitacional governa a dispersão das partículas maiores que 5 mm, enquanto as partículas menores são removidas por deposição seca ou úmida. Para as partículas maiores, observa-se que o cobre é removido mais rapidamente da atmosfera pela neve do que pela chuva (WHO, 1998). A deposição do metal é caracterizada por grande variabilidade temporal e espacial. A velocidade estimada de deposição de cobre em áreas

urbanas é de 0,119 e 0,164 kg Cu/ha/ano para a deposição seca e úmida, respectivamente. A sedimentação gravitacional relatada varia entre 0,002 e 3,01 kg/ha/ano. Em áreas rurais, a sedimentação gravitacional é de 0,018-0,5 kg/h/ano, a deposição seca, de 0,033 kg/ha/ano e, através da chuva, entre 114.000-612.000 ($\mu\text{g Cu/m}^3$ de chuva/ $\mu\text{g Cu/m}^3$ ar) (WHO, 1998).

A combustão produz partículas pequenas contendo óxidos de cobre, cobre elementar e cobre adsorvido, que podem permanecer na troposfera por 7 a 30 dias, e ser deslocadas para bem longe da fonte emissora (BARCELOUX, 1999; ATSDR, 1990).

4.1.2 Água e sedimento

A revisão da literatura mostra que a disponibilidade é geralmente pequena para as concentrações totais de metais em água. Vários processos influenciam a disponibilidade do cobre no sistema aquático, incluindo a complexação a ligantes orgânicos e inorgânicos, adsorção a óxidos metálicos, argila e material particulado em suspensão, bioacumulação e troca entre sedimento e água (WHO, 1998).

As principais formas solúveis de cobre encontradas nas águas doce e salgada são Cu^{2+} , $\text{Cu}(\text{HCO}_3)$ e $\text{Cu}(\text{OH})_2$. Em valores de pH e concentrações de carbonato características de águas naturais a maior parte do Cu (II) dissolvido acha-se preponderantemente na forma de complexos, e não como íon cúprico livre (WHO, 1998). A FIGURA 2 apresenta a especiação do cobre em função do pH.

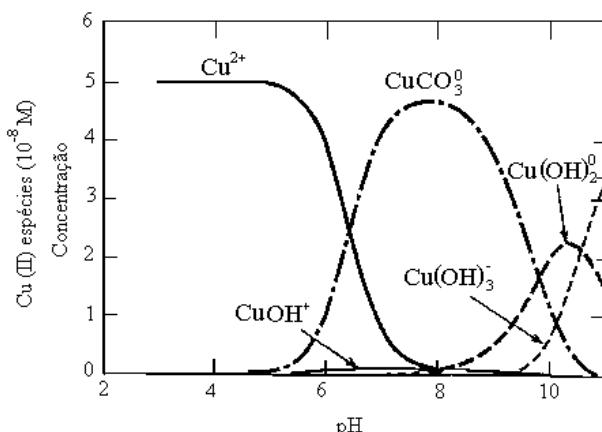


FIGURA 2 – Especiação do cobre em função do pH

A concentração de cobre dissolvido depende do pH, do potencial de oxirredução da água, da presença de cátions competidores (Ca^{2+} , Fe^{2+} , Mg^{2+} , por exemplo), ânions de sais cúpricos insolúveis (OH^- , S^{2-} , PO_4^{3-} , CO_3^{2-}) e agentes complexantes orgânicos e inorgânicos. Se a concentração de um ânion em particular excede a solubilidade do sal de cobre, ocorrerá a precipitação deste sal. Os principais precipitados formados em águas naturais são malaquita [$\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$], hidróxido de cobre e azurita [$\text{Cu}_3(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_2$]. Em águas com baixa bioquímica de oxigênio, forme-se Cu_2S , Cu_2O e cobre metálico, os quais sofrem deposição. A combinação dos processos de complexação, adsorção e precipitação controlam a concentração de Cu (II) livre e, na maioria das águas naturais, as condições químicas são tais que, mesmo em concentrações relativamente elevadas de cobre, estes processos reduzem o cobre livre para valores extremamente baixos (ATSDR, 1990). A TABELA 10 apresenta a faixa de concentração de alguns ligantes em águas naturais.

Como resultado de todos esses processos mencionados, o cobre na água pode estar dissolvido ou associado a colóides ou material particulado. A fração coloidal inclui hidróxidos e complexos com aminoácidos. O cobre na forma particulada inclui precipitados, complexos orgânicos insolúveis e cobre adsorvido à argila ou outros minerais sólidos. Uma fração significativa do cobre é adsorvida nas primeiras horas e, na maioria dos casos, o equilíbrio é atingido em 24 horas (ATSDR, 1990). O metal forma complexos estáveis com ligantes orgânicos, como o ácido húmico, ligando-se aos grupos $-\text{NH}_2$ e $-\text{SH}$, e, em menor proporção, aos grupos $-\text{OH}$. As águas naturais contêm quantidades variáveis de espécies orgânicas e inorgânicas, o que afeta a capacidade de complexação e os tipos de complexos formados. Na água do mar, a matéria orgânica é geralmente o agente de complexação mais importante. A formação de ligantes pode afetar outras processos fisico-químicos como adsorção, precipitação e óxido-redução na água.

O cobre é constituinte natural do solo atingindo as águas ribeirinhas por ação das chuvas ou movimentação do solo, principal fonte de contaminação das águas e responsável por cerca de 70% do total de cobre aí presente. A maior parte do cobre liberado para cursos d'água encontra-se como material particulado, o qual é precipitado ou adsorvido a matéria orgânica, ferro hidratado, óxidos de manganês e depositado em sedimentos ou colunas e corpos d'água (ATSDR, 1990).

TABELA 10 – Faixa de concentração de alguns ligantes presentes em águas naturais

| Ligante | Água doce (log concentração M) | Água salgada (log concentração M) |
|--|-----------------------------------|--------------------------------------|
| HCO_3^- | -4 a -2,3 | -2,6 |
| CO_3^{2-} | -6 a -4 | -4,5 |
| Cl^- | -5 a -3 | -0,26 |
| SO_4^{2-} | -5 a -3 | -1,55 |
| F^- | -6 a -4 | -4,2 |
| $\text{HS}^-/\text{S}^{2-}$ (condições anóxicas) | -6 a -3 | - |
| Aminoácidos | -7 a -56 | -7 a -6 |
| Ácidos orgânicos | -6 a -4 | -6 a -5 |
| Partículas | -8 a -4 | -9 a -6 |

FONTE – STRUMM, MORGAN, 1995

MOLISANI et al. (1999) estudaram a contaminação por metais no rio Paraíba do Sul que atravessa regiões industrializadas dos estados de São Paulo e Rio de Janeiro. As concentrações de cobre variaram entre 38 e 91 µg/g; os valores mais elevados foram observados próximo às cidades de Campos e São João da Barra. Estes valores são indicativos da influência da atividade antropogênica decorrente da descarga de efluentes domésticos não tratados pelo fato de o elemento ter grande afinidade à matéria orgânica.

A toxicidade do cobre geralmente decresce com o aumento da dureza da água, provavelmente pela competição entre cálcio e cobre pelos sítios de adsorção em superfícies biológicas; assim, quanto maior a concentração de cálcio menor a adsorção de cobre. Vários estudos correlacionaram a toxicidade do cobre à atividade do íon cúprico livre, influenciada pela dureza da água (WHO, 1998).

Em sedimentos, o cobre liga-se primariamente à matéria orgânica, a menos que o sedimento seja pobre neste tipo de material. A afinidade de ligação, segundo estudo realizado por BADRI, ASTON (1984), apud ATSDR (1999), varia por um fator superior a 10.000 na seguinte ordem: hidratos de óxido de manganês > matéria orgânica > óxidos de ferro hidratados > aluminossilicatos > argila. Os coeficientes de participação, em pH 7, para as fases de maior força de ligação (óxido de manganês, óxido de ferro e material estuárico húmico) foram de 6.300, 1.300 e 2.500, respectivamente. A afinidade aumentou com o pH, não variando apreciavelmente com a redução da salinidade. Considerando as características dos sedimentos estuáricos, os resultados indicam que o cobre se liga predominantemente à matéria orgânica (material húmico) e óxidos de ferro, uma vez que as concentrações de óxidos de manganês são baixas nestes sedimentos, contribuindo com menos de 1% (ATSDR, 1990).

A disponibilidade do cobre em sedimentos é influenciada pela presença de sulfetos, comuns nas águas doces e salgadas. Esses sulfetos solúveis em solução ácida fraca, denominados sulfetos ácidos voláteis (SAV), são um fator-chave no controle da toxicidade de vários metais, entre eles o cobre. A toxicidade desses metais não é observada quando estes se ligam aos sedimentos e quando a concentração de SVA é maior do que a soma da concentração molar dos metais ali presentes (WHO, 1998).

4.1.3 Solo

A quantidade de metais pesados num solo sem interferência antropogênica depende do seu teor nas rochas de origem e do grau de intemperização a que esse material foi submetido. Os metais podem estar na forma solúvel, fixada pelos minerais do solo, precipitada com outros componentes, na biomassa e complexada com matéria orgânica. A atividade de um dado metal na solução do solo é determinada pelo seu equilíbrio entre as partículas de argila, matéria orgânica, hidróxidos de ferro, alumínio, manganês e quelantes solúveis. Assim, outros fatores como a natureza do solo e seu pH, o tipo e distribuição da matéria orgânica, o potencial de oxirredução do solo, a presença de óxidos, a proporção de argila e areia do solo, o clima e a vegetação do local podem afetar o equilíbrio entre a concentração de cobre nas rochas e sua concentração e permanência no solo (BETTIOL, CAMARGO, 2000).

A maior parte do cobre depositado no solo oriundo da atmosfera, de sua aplicação agrícola, da disposição de resíduos sólidos e de lodo de esgoto está fortemente adsorvida aos primeiros centímetros do solo (WHO, 1998; ATSDR, 1990). Sua movimentação é determinada pelas suas interações físico-químicas com os componentes do solo. Em geral, liga-se a matéria orgânica, carbonatos, argila ou ferro hidratado e óxidos de manganês. A força iônica e o pH do solo afetam as suas cargas superficiais influenciando a interação iônica.

Quando a quantidade de matéria orgânica é baixa, a concentração de minerais ou de ferro, manganês e óxidos de alumínio torna-se importante na adsorção de cobre. Como o cobre liga-se mais fortemente ao solo que outros cátions divalentes, sua distribuição é menos influenciada pelo pH do que outros metais. Em geral, o cobre se complexa mais fortemente e em maior proporção com substâncias orgânicas do que o Zn, Cd e Pb (ISLAM et al., 2000). Devido à variedade de condições que influenciam a sua disponibilidade, o total de cobre no solo não indica acuradamente a deficiência ou excesso deste metal na vegetação (WHO, 1998; ATSDR, 1990; HSDB, 2000).

O estudo realizado por ISLAM et al. (2000) demonstrou a influência do pH e da complexação com diferentes substâncias na disponibilidade dos metais. Foram avaliadas 11 amostras de solo coletados

em quatro distritos de Bangladesh. Exceto pelo distrito de Mainamoti, as concentrações de cobre no solo (29,7, 40,0 e 47,5 mg/kg) foram maiores do que o valor médio mundial (21,1 mg/kg). Este enriquecimento deve-se à elevada afinidade do cobre por argila mineral, matéria orgânica, óxidos de alumínio e manganês, e do pH acima de 7 dessas regiões. Na região de Mainamoti – concentração de cobre igual a 19,8 mg/kg – a lixiviação é intensa e o pH do solo é inferior a 5,0.

Mobilização apreciável do cobre ocorre somente com a lixiviação em pH próximo a 3. Assim, parece improvável que as chuvas ácidas possam mobilizar o cobre em solos ricos em matéria orgânica, a menos que o seu pH seja inferior a 3. Estima-se que aproximadamente 50% do cobre nos primeiros centímetros desses solos encontra-se ligado à matéria orgânica, cerca de 18% na forma de hidroxicarbonatos, 75% no estado adsorvido, 11% ligado a outros ânions e 6% irreversivelmente adsorvido. Somente 3% é extraído em pH 4,5, indicando ser esta a percentagem de cobre móvel (HSDB, 2000). As maiores concentrações de cobre em lixiviados ocorrem em solos arenosos e em condições ácidas, as quais elevam a sua solubilidade e força iônica. Solo ou águas superficiais alcalinas favorecem a precipitação do metal (ATSDR, 1990; WHO, 1998).

Recentemente, tornou-se evidente que as camadas superficiais do solo são afetadas pela deposição das partículas atmosféricas decorrentes de fontes naturais ou antropogênicas. Para estudar o transporte atmosférico de metais, STEINNES et al. (1997) avaliaram a concentração de Pb, Zn, Cu, As, Sb, Se e Cd na camada húmica do solo de 12 regiões da Noruega. Para o cobre, as diferenças regionais foram insignificantes (regiões do norte = 8,7 ppm e regiões do sul = 13,5 ppm), indicando que a principal fonte deste elemento não é o transporte atmosférico. Para sofrerem este transporte os metais devem ser liberados na forma volátil e concentrar-se preferentemente em aerossóis de pequeno diâmetro, com elevada razão superfície/massa.

As formas mais voláteis são as metálicas ou os cloretos. Os cloretos de Zn, As, Se, Cd, Sb e Pb apresentam ponto de ebulação inferior a 1.000°C e alguns desses metais são muito voláteis na forma elementar, enquanto que o cloreto de cobre e o cobre metálico apresentam ponto de ebulação de respectivamente 1.490°C e 2.567°C, o que explica essa menor forma de transporte atmosférico.

4.1.4 Efluentes e lodo de esgoto

A concentração de metais em efluentes e lodo de esgoto varia enormemente. O lodo de esgoto, estritamente urbano, possui normalmente baixa quantidade de metais pesados, mas quando esgotos industriais e águas de chuva entram no sistema de captação de esgoto urbano, este pode ter sua concentração de metais significativamente aumentada. Concentrações elevadas de diferentes metais representam um risco potencial ao meio ambiente e à saúde pública como resultado da acumulação destes metais no solo (WHO, 1998).

Os metais, mesmo na ordem de traços, persistem no solo por longos períodos; perdas por adsorção, remoção pelas plantas cultivadas ou lixiviação são normalmente baixas. Assim, solos poluídos com metais podem ser uma fonte de contaminação para plantas e animais durante um longo tempo. A ubiqüidade de certos metais em decorrência de seu transporte atmosférico é um fato, porém, quando comparada à elevação das concentrações de metais de determinada região pela utilização de lodo de esgoto na agricultura, torna-se irrelevante. A TABELA 11 apresenta os incrementos na concentração de metais no solo em decorrência desta prática.

Numerosas são as fontes de cobre nos efluentes e lodos de esgoto, incluindo os excretas humanos, a corrosão de tubulações de cobre nas redes hidráulicas domésticas e a adição direta decorrente de processos industriais. Assim, o uso deste material na agricultura, como método de disposição de resíduos sólidos, deve ser avaliado diante de seu potencial tóxico.

BERTI, JACOBS (1998) estudaram a distribuição de Cd, Cr, Cu, Pb, Ni e Zn em solos cultiváveis do Estado de Michigan, EUA, tratados com esgoto municipal, durante o período de 1977 a 1986. Três áreas foram submetidas a tratamento utilizando-se esgotos de diferentes procedências e concentrações de metais. O total de cobre aplicado foi de 350 kg/ha na área 1; 1.800 kg/ha na área 2 e de 1.870 kg/ha na área 3. As análises dos solos coletados em 1989 e 1990 indicaram uma distribuição lateral dos metais associada com a movimentação física das partículas do solo em função das práticas agrícolas. Os elementos, no entanto, encontravam-se entre 15 a 30 cm de profundidade.

TABELA 11 – Potenciais incrementos na concentração de metais em solo pelo uso de lodo de esgoto na agricultura

| Elemento | Concentração média em solos não contaminados (mg/kg) I | Concentração final no solo (mg/kg) II | Razão II:I | Concentração no lodo (mg/kg) | Quantidade necessária concentrar |
|----------|--|---------------------------------------|------------|------------------------------|----------------------------------|
| As | 6,5 | 14 | 2 | 41 | |
| Cd | 0,2 | 7 | 35 | 39 | |
| Cr | 40 | 540 | 13 | 1.200 | |
| Cu | 18 | 270 | 15 | 1.500 | |
| Hg | 0,07 | 3 | 43 | 17 | |
| Mo | 2 | 5 | 2,5 | 18 | |
| Ni | 16 | 86 | 5 | 420 | |
| Pb | 11 | 61 | 5,5 | 300 | |
| Se | 0,3 | 17 | 57 | 36 | |
| Zn | 43 | 500 | 12 | 2.800 | |

FONTE – DUDKLA, MILLER (1999), modificado

O cobre nestas profundidades (0-30 m) apresentou concentrações de 100 mg/kg na área 1, 280 mg/kg na área 2 e de 475 mg/kg na área 3. Os cálculos do balanço de massa demonstraram recuperações de 63 a 70% do total de cobre aplicado. A movimentação do solo, a absorção pelas plantas, a erosão eólica e hídrica podem explicar estes resultados de recuperação.

4.1.5 Biodegradação e degradação abiótica

O cobre é transformado no ambiente em formas mais ou menos disponíveis, dependendo das condições físicas e químicas do ambiente de interesse. Como mencionado anteriormente, em águas naturais somente uma pequena percentagem de cobre está na forma livre como íon Cu⁺²; a maior parte encontra-se adsorvida a partículas em suspensão ou complexada com vários ligantes. Os ligantes inorgânicos de maior importância são hidróxidos, carbonatos e, em águas salgadas, cloretos. Entretanto, a maior proporção do cobre está ligada a compostos orgânicos, como os ácidos húmicos e fúlvicos. No ar o cobre está presente na forma particulada. Nos sedimentos e no solo o metal está também na forma de partículas, ou como constituinte de minerais ou adsorvido à superfície de óxidos ou à matéria orgânica. A formação de sulfeto de cobre pode ser particularmente importante em sedimentos anóxicos. A especiação de cobre em águas intersticiais pode ser afetada pela concentração elevada de ligantes orgânicos e inorgânicos (WHO, 1998).

As substâncias húmicas do solo são preferentemente derivadas da decomposição de plantas e animais, e constituídas por componentes da parede celular das plantas, como lignina e polissacárides naturais e de lipídios e material protéico. Em pântanos, as substâncias húmicas podem ser derivadas de fontes autóctones (organismos aquáticos, como fitoplâncton) ou alóctones (plantas e solos do entorno). Por ação de microrganismos da biota dos pântanos, a composição da matéria orgânica pode ser marcadamente alterada com reposição de muitos compostos lixiviados do solo.

Em geral, as substâncias húmicas de procedência variada apresentam composição química semelhante, mas estruturalmente diferente. Estas diferenças sugerem que esses materiais foram submetidos a graus variáveis de biodegradação e humificação nos diversos ambientes onde se encontram. São principalmente caracterizadas por compostos

nitrogenados, produtos alifáticos, lignina, carboidratos e substâncias aromáticas. As substâncias húmicas presentes na água e solo pantanoso apresentam elevada abundância de carboidrato e compostos derivados da lignina; enquanto essas substâncias procedentes da turfa contêm elevada porcentagem de biopolímeros alifáticos, as procedentes da hulha são constituídas predominantemente por compostos aromáticos. Estas diferenças devem-se à seqüência cronológica durante o processo de humificação (LU et al., 2000).

4.2 Bioacumulação

O cobre é um elemento essencial para toda a biota. Foi identificado em plantas e animais no século XIX e proclamado como catalisador biológico no século XX. Estudos nutricionais subseqüentes demonstraram que o cobre e outros metais são necessários para o crescimento ótimo de plantas e animais (WHO, 1998).

Para satisfazer sua demanda metabólica interna, todas as espécies de um *habitat* estão adaptadas às concentrações dos elementos essenciais naturalmente presentes. Assim, as concentrações de nenhum efeito observado (CNEO) obtidas em laboratório, significativamente inferiores aos valores de referência do cobre, requerem atenção por violarem os princípios evolucionários. Isto pode ser explicado pelo conceito de Concentração Ótima dos Elementos Essenciais (COEE). Ainda que ecotóxico em concentrações elevadas, o cobre, em concentrações baixas, pode ser limitante ou causar sintomas de deficiência (WHO, 1998).

A bioacumulação é definida como a rede de absorção do cobre pelos microrganismos, plantas ou animais a partir de seu entorno (água, sedimento, solo e dieta). É afetada pela disponibilidade¹ da substância. A disponibilidade pode ser influenciada pela espécie do metal, bem como

¹ Disponibilidade química - Segundo RAND, PETROCELLI (1985), apud WHO (2000), entende-se por biodisponibilidade (*bioavailability*) a quantidade da substância presente no meio ambiente (água, sedimento, solo e alimentos) que pode ser absorvida pelos organismos vivos. Entretanto, em Toxicologia, utiliza-se o termo Disponibilidade para referir a quantidade da substância em condições de ser absorvida por qualquer organismo, dependendo das características da exposição. Neste trabalho o termo *bioavailability* está sendo traduzido por disponibilidade.

por outras propriedades físico-químicas do meio que regulam a seqüestração das substâncias. Quanto maior a disponibilidade, maior o potencial tóxico ou bioacumulação da substância (WHO, 1998).

O cobre apresenta, em geral, disponibilidade limitada no meio ambiente. A extensão da bioacumulação é determinada pela espécie do metal em associação às diferenças na absorção e velocidade de excreção entre plantas e animais. Segundo *Oil and Hazardous Materials/Technical Assistance Data System* - OHM/TADS (2000), os fatores de bioacumulação são:

- plantas marinhas e de água doce: 1.000
- algas: 1.840 a 3.040
- invertebrados marinhos: 1.670; nas partes moles: 5.000
- peixes marinhos: 667
- invertebrados de água doce: 1.000
- bactérias marinhas: 990
- peixes de água doce: 200

4.2.1 Microrganismos

Vários metais são essenciais às atividades microbianas, mas em concentrações excessivas podem causar toxicidade (BETTIOL, CAMARGO, 2000). Estudos realizados, em áreas contaminadas com cobre e outros metais, verificaram que estes inibem a mineralização do nitrogênio e fósforo e diminuem a diversidade de fungos. Os modelos estatísticos aplicados nesses estudos mostraram que o cobre foi o que apresentou maior toxicidade com relação aos fenômenos descritos.

DÖNMEZ et. al. (1999) verificaram que a bioacumulação em quatro linhagens de fungo foi dependente do pH (4,0) e da concentração do metal, sendo as linhagens *Candida* sp. e *K. marxianus* aquelas que apresentaram maior tolerância e capacidade de absorver cobre II em concentrações entre 25 e 300 mg/L.

Dentre as várias bactérias estudadas para verificar a capacidade de remoção do Cu em resíduos de madeira tratada com cromoarseniato de cobre foi o *Bacillus licheniformis* aquele que apresentou maior porcentagem (93%). Também apresentou capacidade de remoção de 8% para o cromo e 45% para o arsênio (CLAUSEN, 2000).

MALIK, JAISVAL (2000) observaram a resistência de bactérias em solos tratados com resíduos industriais, em Aligarh, Índia. A concentração de cobre nas amostras de solo analisadas variou de 11,9 a 23,5 mg/kg. Nestas condições, 45 espécies de *Pseudomonas* sp. foram isoladas; destas, 80% apresentaram-se resistentes ao cobre. Essa resistência foi mediada por plasmídio, confirmando achados de outros pesquisadores que verificaram incidência elevada de plasmídio em linhagens de bactérias oriundas de regiões poluídas.

4.2.2 Plantas e animais aquáticos

O efeito da contaminação das águas por cobre tem sido investigado. Concentrações normais de cobre nas águas superficiais variam consideravelmente, de 0,5 a 1.000 mg/L, e na água do mar, de 1 a 5 µg/L. A presença de concentrações elevadas de cobre pode eliminar espécies aquáticas sensíveis como as dáfnias e lesmas, importante fonte de alimento para os peixes (GROBLER, 1999). As TABELAS 12 e 13 apresentam as concentrações letais de cobre para espécies de água doce e salgada.

Os níveis de Fe, Cu, Mn, Zn, Pb e Cd foram determinados, nas primaveras de 1992-1994 e na primavera-verão de 1996, em água, sedimentos e em oito espécies de algas (quatro verdes, duas marrons e duas vermelhas), amplamente distribuídas na zona costeira da Bulgária e dominantes no mar Negro. Os dados obtidos mostraram que os maiores níveis de acúmulo de Cu (10 µg/g) ocorreram na alga verde *Bryopsis plumosa* e os menores (2 a 5 µg/g), nas algas marrons *Cystoseira barbata* e *Cystoseira crinita*. Estes valores são similares aos já relatados na literatura para o mesmo local demonstrando que nenhuma atividade antropogênica adicional foi introduzida na região (JORDANOVA et al., 1999).

Alterações nas variáveis físico-químicas (pH, salinidade e temperatura) do meio podem influenciar as espécies disponíveis do metal e modificar sua disponibilidade para absorção, o que deve ser considerado nos programas de biomonitorização. Os metais apresentam um aumento de disponibilidade com a diminuição da salinidade, associado ao efeito desta salinidade na fisiologia dos organismos aquáticos. A disponibilidade de metais para a biota marinha depende da forma química desses metais. Alguns metais pesados, como o cobre e cádmio, estão disponíveis para absorção pelos organismos quando presentes como íons livres em solução (BLASCO et al., 1999).

TABELA 12 – Concentrações tóxicas de cobre para diferentes espécies de água doce, segundo o tipo de exposição e efeito

| Concentração (ppm) | Tempo de exposição (h) | Espécie | Efeito |
|--------------------|------------------------|------------------------------------|------------------------------|
| 0,056 | - | <i>Daphnia magna</i> | Inibição do crescimento |
| 2,5 | 24 | <i>Orconectes rusticus</i> adulto | Morte em 15 dias |
| 0,32 As Cu | 48 | <i>Ephemera</i> | CL ₅₀ |
| 0,06-0,125 | - | <i>Orconectes rusticus</i> imaturo | Limite para toxicidade aguda |
| 1,0 | - | <i>Chlorella pyrenoidosa</i> | Tolerado |
| 0,81 | 120 | <i>Nitzchmia linearis</i> | CL ₅₀ |
| 0,02 | 96 | <i>Gammarus pseudolimnaeus</i> | CL ₅₀ |
| 0,015 | - | Peixe | Tóxico |
| 1,25 | 24 | Truta arco-íris | CT ₅₀ |
| 0,015 | - | Crustáceo/molusco/insetos | Tóxico |
| 0,89 | 96 | Truta arco íris | CT ₅₀ |
| 0,1-0,3 | - | Alga azul e verde | Inibe o crescimento |
| 0,1 | 24 | Larva de perca listrada | CL ₅₀ |
| 8,3 | 24 | Perca listrada | TLM |
| 11,8 | 24 | Perca branca | TLM |

CL₅₀ = concentração letal 50%; CT₅₀ = concentração tóxica 50%; TLM = limite tolerável médio (concentração do toxicante, na qual 50% dos microrganismos, geralmente aquáticos, sobrevivem).

FONTES – OHM/TAD, 2000; WHO, 1998

TABELA 13 – Concentrações tóxicas de cobre para diferentes espécies de água salgada, segundo o tipo de exposição e efeito

| Concentração (ppm) | Tempo de exposição (h) | Espécie | Efeito |
|--------------------|------------------------|---------------------|------------------|
| 109 | 48 | Caranguejos adultos | CE ₅₀ |
| 0,6 | 48 | Larva de caranguejo | CE ₅₀ |
| 0,55 | 12 | Mexilhão | Morte |
| 29,5 | 48 | Camarão pitú | CE ₅₀ |
| 0,1-0,3 | 48 | Larva de lagosta | CE ₅₀ |
| 1,9 | 96 | Ostra | TLM |
| 0,05 | 96 | Poliqueta | Letal |
| 0,05 | | Alga | 80% inibida |

CE₅₀ = concentração eficaz 50%; TLM = limite tolerável médio (concentração do toxicante, na qual 50% dos microrganismos, geralmente aquáticos, sobrevivem).

FONTES – OHM/TAD, 2000; WHO, 1998

Os metais são absorvidos e acumulam-se nos invertebrados aquáticos atingindo concentrações mais elevadas em unidade de peso do que a concentração do metal nas águas do entorno. Após a absorção, através de difusão facilitada, o excesso de metal é excretado ou acumulado ligado a proteínas como a metalotioneína. A monitorização de metais é, geralmente, conduzida utilizando-se organismos sedentários que apresentem uma ampla distribuição geográfica e que acumulem metais refletindo as condições ambientais. Os moluscos, como filtradores da água, são muito utilizados nestas avaliações determinando-se metais em seus tecidos moles (MACHADO et al., 1999).

A maioria dos crustáceos e moluscos possui hemocianina, pigmento que contém cobre como seu principal carreador de oxigênio. A hemocianina duplica as necessidades de cobre nestes invertebrados (WHO, 1998).

O camarão sete barbas – *Xiphopenaeus kroyeri* – é o crustáceo de maior importância comercial da megafauna bêntica da costa nordeste do estado de São Paulo. Espécies coletadas em três locais da baía de Ubatuba, durante o ano de 1995, apresentaram concentrações de cobre que variaram de 31,22 a 73,03 µg/g. As concentrações elevadas do metal devem-se, em parte, à sua capacidade em se ligar à hemocianina presente em grandes quantidades nas brânquias dos crustáceos. As amostras coletadas apresentaram concentrações mais elevadas no verão, estação de férias. O uso de tintas antimofa durante a estação pode ter contribuído para este achado. Deve-se considerar que estes crustáceos ocupam o nível trófico mais elevado da cadeia alimentar dos omnívoros, com consequente poder de bioacumulação (MANTELATTO et al., 1999).

Cobre, cádmio, ferro, manganês, níquel e zinco foram determinados nos tecidos do mexilhão *Mytilus galloprovincialis* da costa do Algarve, Portugal. Detectaram-se concentrações de cobre de 4,8 a 7,0 µg/g, equivalentes às obtidas por outros autores em áreas geográficas diferentes. As maiores concentrações foram detectadas nos moluscos próximos aos efluentes de esgoto e industriais (MACHADO et al., 1999).

Outros invertebrados aquáticos também foram estudados, como caranguejos. Por serem carnívoros e se deslocarem com freqüência podem não refletir a contaminação da região específica em estudo. SASTRE et al. (1999) estudaram a bioacumulação de metais no gênero *Callinectes*

sp., abundante no Caribe e muito consumido em Porto Rico. As concentrações de cobre variaram com a espécie, sexo, tecido e local da amostragem. As maiores concentrações de cobre foram detectadas no hepatopâncreas – órgão com a maior concentração de metalotioneína – de fêmeas de *C. bocourtii* das águas do rio Santiago.

Vários invertebrados aquáticos foram utilizados para avaliar a bioacumulação dos metais (*Amphipoda*, *Isopoda*, *Ephemeridae*, *Leptophlebidae*, *Baetidae*, *Odonata*, *Perlidae*, *Pteronarcidae*, *Perlodidae*, *Megaloptera*, *Trichoptera*, *Hydropsuchidae*, *Phryganeidae*, *Chironomidae*, dentre outros). Os estudos realizados mostraram que as concentrações de cobre nesses organismos está correlacionada à sua concentração nos sedimentos e na água. Em geral, a concentração do metal no animal é sempre maior do que na água, mas inferior à sua concentração no sedimento. As concentrações de cobre no ambiente afetam grandemente a concentração no organismo. A biomagnificação do cobre parece não ocorrer na cadeia alimentar, não aumentando nos níveis tróficos mais elevados (GOODYEAR, MCNEILL, 1999).

A suscetibilidade do embrião e larvas de peixe-gato africano (*Clarias gariepinus*) a metais foi testada por NGUYEN et al. (1999). O córion (casca do ovo) é permeável à água e a moléculas pequenas durante a fertilização e endurece com o seu desenvolvimento. Conseqüentemente, a permeabilidade do córion decresce e o ovo torna-se mais resistente às condições externas. Nas concentrações testadas, o sulfato de cobre não afetou a sobrevivência do embrião. Larvas no estágio de duas a quatro células tiveram seu desenvolvimento alterado quando as concentrações de cobre no meio encontravam-se em 0,6 mg/L; no estágio de blástula, estes efeitos foram observados para concentrações de cobre de 1,25 mg/L. O efeito do cobre sobre as larvas diminui conforme o córion se desenvolve, tornando-se uma barreira efetiva aos metais pesados.

Alguns peixes do Mediterrâneo (*Mugil cephalus*, *Mullus barbatus* e *Caranx cryos*) são importantes fontes de alimentos para as populações mediterrâneas. As concentrações médias de cobre detectadas nas guelras, fígado e músculos das espécies citadas, respectivamente, de 7,0, 230 e 4,48 µg/g para o *M. cephalus*, 8,22, 10,54 e 3,67 µg/g para o *M. barbatus*, e 11,9, 17,81 e 4,1 µg/g para o

C. cryos. Ainda que as três espécies de peixe do NE do Mediterrâneo apresentem diferentes necessidades ecológicas, as concentrações do metal detectadas em seus tecidos foram elevadas, principalmente nas guelras e fígado devido ao papel fisiológico desses órgãos no metabolismo dos peixes (KALAY et al., 1999).

O principal sítio receptor de metais em peixes de água doce são as guelras, onde o Na^+ e o Ca^{2+} são transportados da água para a circulação sanguínea por meio de bombas. O canal ou proteínas carreadoras associadas a estas bombas apresentam ligantes específicos carregados negativamente. Experimentos demonstraram uma extensa correlação entre a extensão da saturação dos sítios receptores nas guelras e a mortalidade. O modelo de complexação dos metais nas guelras também depende da disponibilidade da espécie do metal (MOORE et al., 1997; WHO, 1998).

Para avaliar o impacto sobre a fauna marinha do rio Guadalquivir, Espanha, em decorrência do acidente ocorrido no efluente da mina de Aznalcóllar foi estabelecido um programa de biomonitorização nas águas do estuário. Vários organismos foram selecionados, considerando-se seus diferentes estilos de vida, hábitos alimentares, sua distribuição ao longo do estuário, e coletados em seis locais diferentes no período de abril a setembro de 1998. As concentrações médias de cobre nestes organismos, moluscos: ostra - *Crassostrea angulata* e marisco - *Scrobicularia plana*, em peixe (*Liza ramada*) e nos crustáceos *Palaemon longirostris*, *Melicertus Kerathurus* e siri - *Uca tangeri* foram respectivamente de 191,5 $\mu\text{g/g}$, 3,5 $\mu\text{g/g}$, 0,3 $\mu\text{g/g}$ (músculo), 69,7 $\mu\text{g/g}$, 7,4 $\mu\text{g/g}$, 38,6 $\mu\text{g/g}$ (BLASCO et al., 1999). O pH do estuário permaneceu constante (8,1) não afetando a bioacumulação. Em função da distribuição dos metais entre as fases dissolvida e particulada, o acúmulo nos sedimentos só pode ser verificado algum tempo depois do derramamento do efluente da mina.

O siri e o marisco apresentaram as maiores concentrações de Fe e Mn. As concentrações de Pb e Ni também foram elevadas nos mariscos devido ao acúmulo desses metais em sedimentos. Valores de Zn, Cu e Cd aproximadamente 10 vezes maiores do que os encontrados em siri e marisco foram detectados na ostra portuguesa. As concentrações de Cu neste molusco não diferiram das relatadas por ESTABLIER, GUTIERRES (1970), citados por BLASCO et al. (1999), excedendo os limites de 1 $\mu\text{g/g}$. Este derramamento introduziu uma quantidade

considerável de metais pesados no estuário. A biomonitorização demonstrou que os níveis dos metais nos organismos estuáricos foram, em geral, maiores do que em locais de referência.

As ostras são extensamente utilizadas para monitorizar ambientes marinhos e estuáricos devido a sua capacidade de concentrar poluentes em várias ordens de magnitude acima dos níveis ambientais do entorno. Devido a esta capacidade e seu consumo humano, a espécie *Crassostrea iridescens*, encontrada na região costeira do NE do México, foi utilizada para avaliar a contaminação desta região por metais, no ano de 1994. As concentrações de cobre foram determinadas no órgão de filtração, músculos, gônadas e manto, variando de 2,4 a 78 µg/g de peso seco. As concentrações mais elevadas foram detectadas nas estações inverno e primavera (FRIAS-ESPERICUETA et al., 1999).

A concentração média de cobre detectada na espécie *Crassostrea iridescens* (24 µg/g de peso seco) foi comparada com as concentrações observadas em outras espécies coletadas em outras regiões do globo terrestre, a saber: *Pinctada radiata* - Halul (golfo arábico - 3,7 µg/g de peso seco; *Crassostrea angulata* - Gerona, Espanha - 298 µg/g de peso seco, *Crassostrea gigas* - Langebaan, África do Sul - 33 µg/g de peso seco, *Crassostrea gigas* - Saganoseki - Japão - 5.110 µg/g de peso seco. Os principais fatores que regulam a concentração de metais em bivalvulares são a quantidade destes metais na coluna de água (dissolvido ou como partícula) e alguns parâmetros biológicos, como o ciclo reprodutivo e a grande variedade de estruturas intracelulares ligadas à membrana desses organismos passíveis de se ligarem a compostos eletrofílicos. Estas estruturas estão associadas aos tecidos digestivos e excretores desses invertebrados (FRIAS-ESPERICUETA et al., 1999).

A característica esverdeada das ostras coletadas no estuário do rio Gualdalquivir, descrita pelos autores ESTABLIER, GUTIERRES (1970), indicava que a contaminação por cobre é um problema clássico naquele local, decorrente das atividades de mineração urbanas e agrícolas. Outros pesquisadores, como CÓRDORN (1987), citado por BLASCO et al. (1999), verificaram que o nível de cobre nos sedimentos deste rio eram elevados. Outros episódios de contaminação de ostras por cobre foram relatados em 1986, na costa da Tailândia, quando as concentrações do metal neste molusco atingiram 4.400 µg/g (BLASCO et al., 1999).

As concentrações de Cu, Cd, Cr, Pb e Zn foram determinadas em duas plantas marinhas, *seagrass* e alga marrom, e em dois moluscos, coletados na costa da Sicília, Itália. Os valores médios de cobre foram respectivamente de 11,6, 11,0, 1,7 e 10,9 µg/g de peso seco; na água do mar não filtrada, os valores foram de 1,6 µg/L e na filtrada, de 0,63 µg/L. Outros estudos realizados no Mar Mediterrâneo apresentaram concentrações de cobre em *seagrass* de 8,81 a 18,0 µg/g não diferindo dos obtidos por CAMPANELLA et al. (2001).

SZEFER et al. (1998) acreditando que parasitas sejam biomonitoras muito sensíveis, estudaram a concentração de Cd, Pb, Cu, Zn, Cr, Co, Ni, Mn e Fe em quatro nematódios presentes nos pulmões de botos do mar Báltico. Observou-se uma variação na concentração dos metais estudados e uma significativa variação inter-espécie nessas concentrações – para o cobre variaram de 5,03 a 33,0 µg/g. Esses elementos bioacumularam-se preferentemente no nematódio adulto, através de seu trato digestivo, por apresentarem um processo de eliminação menos eficiente do que o hospedeiro. As concentrações dos metais nos nematódios em relação ao hospedeiro (pulmão do boto) foram cerca de três vezes maior para o Cu, Cr, Fe, aproximadamente 13 vezes maior para o Cd e Zn e 45 vezes para o Mn.

Diferentes fatores ecológicos e biológicos regem as concentrações de metais em vertebrados, sendo a idade um desses fatores. CAURANT et al. (1999) estudaram a bioacumulação de metais em tecidos de tartarugas marinhas, animais de elevada longevidade. As concentrações de cobre nas três espécies encontradas na costa francesa revelaram as maiores concentrações no fígado do que nos rins e músculos. Para a espécie *Dermochelys coriacea*, além do fígado, rim e músculo peitoral, determinou-se a concentração de metais em pâncreas, sendo este o órgão de maior concentração dos metais estudados (Cu, Cd e Zn).

LIANG et al. (1999) verificaram que o acúmulo de metais em vísceras de peixes de água doce (carpa comum, carpa prateada, *carpa grass*, *big head* e tilápia) é inversamente proporcional ao tamanho do peixe. Parece que energia metabólica é o fator determinante do acúmulo de metais em peixe e está relacionada ao comprimento, o qual influencia a velocidade metabólica, esta, por sua vez, correlacionada à velocidade de seqüestração e eliminação. Peixes menores apresentariam uma

velocidade de absorção maior dos metais, e estes se concentram nas vísceras. Como os metais analisados – Zn, Cu, Cd, Cr, Ni e Pb – encontravam-se abaixo do limite de detecção nas águas do pesqueiro de Au Tau, Hong Kong, os hábitos alimentares influenciaram na bioacumulação. As elevadas concentrações de cobre nas vísceras de tilápias e carpas comuns podem ser explicadas pelo fato de estas espécies alimentarem-se de peixe-mosquito, cujas concentrações de cobre foram extraordinariamente elevadas.

As concentrações de Cd, Cu e Zn foram determinadas na água, nas guelras, no fígado e nos rins de duas populações de trutas (*Salmo trutta*) durante um episódio de escoamento superficial em dois rios noruegueses com diferente composição de metais devido à mineração – o Rugla, contaminado com cobre, e o Naustebekken, contaminado com Cd e Zn. Durante o episódio de escoamento superficial, as concentrações de cobre passaram de 15 para 41 µg/L no rio Rugla. As concentrações de cobre nas guelras e fígado e de Cd/Zn na metalotioneína de ambas as populações refletiram a presença desses metais nos rios durante o escoamento superficial. Entretanto, os rins da truta do rio Rugla continham menos cobre que os da truta do rio Naustebekken. O cobre pode ter sido eliminado através de processo hepático envolvendo lisossomas ou secreção biliar. A depuração de cobre parece aumentar com a idade.

Verificou-se ainda que as concentrações de cobre-metalotioneína no fígado e rins aumentam nos episódios agudos, sem haver, no entanto, aumento na concentração de metalotioneína. A adaptação a concentrações elevadas de metais pode ocorrer através de seqüestração ou imobilizando-se os metais por meio de sua ligação com proteínas. Os dados obtidos sugerem que a formação de cobre-metalotioneína nas guelras pode ser um importante mecanismo de tolerância à toxicidade. A alteração nas velocidades de absorção e eliminação são outros mecanismos disponíveis na aquisição de tolerância à toxicidade (OLSVIK et al., 2000).

Concentrações subletais de cobre, associadas ao baixo pH da água, comprometem a capacidade de nadar das *Salmo trutta*, mesmo em condições normais de oxigenação. Alterações metabólicas como consequência do estresse generalizado, provocado pela hiperamoniemia ou pela ruptura eletrofisiológica, parecem explicar o achado. O baixo pH deveria favorecer, no entanto, a excreção do excesso de amônia pelas

guelras por simples difusão. Não está claro como a exposição ao cobre pode estar modificando o processo (BEAUMONT et al., 2000).

A exposição crônica desta espécie de peixe a concentrações subletais de Cu (75 µg/L) permitiu verificar a rápida saturação de todos os tecidos (baixo fator de acumulação), refletindo a natureza essencial do cobre e a capacidade de restabelecer o controle fisiológico, através de mecanismo de absorção, regulação e eliminação do metal. O aumento da concentração de cobre nas guelras durante os primeiros dias de exposição, seguido por declínio e estabilização da concentração em patamares mais elevados que do grupo controle, sugere o mecanismo de regulação ativa do cobre. Isto é corroborado pelo aumento da eliminação via bile como regulação do *turnover* hepático. Assim, a acumulação de cobre em certos tecidos específicos pode não ser um bom indicador da exposição (McGEER et al., 2000).

Durante a última década, seguindo os diversos tratados internacionais e nacionais de se minimizar os resíduos gerados, diminui-se a disposição de metais pesados no NE do Atlântico. Entretanto, a redução na disposição não implica diretamente a rápida diminuição dos níveis desses metais nos organismos aquáticos. Utilizaram-se 36 golfinhos marinhos, encontrados mortos na costa da França, como bioindicadores da variação temporal (período de 1977-1980 e 1984-1990) e espacial dos níveis desses poluentes. Exceto para o mercúrio, não se observou aumento nos músculos, rins ou fígado da concentração dos metais – Ti, Cr, Cu, Zn e Cd – com a idade ou diferença na contaminação nos dois períodos estudados. Observou-se uma correlação significativa entre as concentrações de Cu e Zn, refletindo provavelmente a existência do processo de regulação da metalotioneína (HOLSBECK et al., 1998).

O estado de Minas Gerais, no Brasil, possui uma das maiores minas de ferro do mundo. Conseqüentemente, diversas fundições e metalúrgicas estão presentes, vizinhas às cidades de Conselheiro Lafaiete e Ouro Branco. A contaminação aquática do entorno foi objeto de estudo de JORDÃO et al. (1999). As concentrações de Cu (5,3-13,5 µg/L), Zn, Co e Cr nas águas dos rios Ventura Luís e Varginha estavam dentro das concentrações legais permitidas (de 20 µg/L para o cobre). Nos sedimentos dos córregos, alumínio e ferro foram os metais que apresentaram as maiores concentrações. As concentrações de cobre variaram de 38,7 a 70,6 µg/g.

Nas plantas dos gêneros *Paspalum*, *Brachiaria*, *Melinis*, *Gyperus* e *Minutiflora*, as concentrações de Mn e Zn foram as mais elevadas; quanto ao cobre, estas variaram entre 1,5 a 5,1 µg/g. (As concentrações típicas de cobre em plantas variam de 4 a 15 µg/g). Os peixes *Astyianas* sp. foram pescados nos córregos Ventura Luís e Almeidas (reserva de água preta) apresentando concentrações médias de cobre de 0,9 µg/g e 1,7 µg/g nas vísceras, e de 0,3 µg/g e 0,4 µg/g nos músculos, respectivamente. Estas concentrações pouco diferiram das obtidas na mesma espécie de peixe do rio Piracicaba (0,5 e 0,2 µg/g, respectivamente, para vísceras e músculo). As concentrações legais permitidas são de 30 µg/g de cobre (JORDÃO et al., 1999).

4.2.3 Plantas e animais terrestres

As espécies vegetais variam grandemente quanto a sua sensibilidade aos metais. Observou-se que a sensibilidade à presença de metais no solo diminui na seguinte ordem para as culturas: amendoim, soja e milho. A concentração de metais também varia nos tecidos das plantas. Em geral, os grãos contêm uma concentração menor de metais que as partes vegetativas das plantas. Com relação à entrada dos metais pesados na cadeia alimentar, CHANEY, OLIVER (1996), citados por BETTIOL, CAMARGO (2000), afirmam que as plantas se comportam, tanto como um mecanismo de transferência de contaminantes do solo para níveis mais altos da cadeia trófica, como uma importante barreira nessa transferência, restringindo a absorção da maioria dos elementos do solo. Para alguns metais, como o cobre, zinco, níquel, boro e manganês, a planta não consegue estabelecer qualquer proteção quanto as suas entradas na cadeia alimentar.

A solubilização pelos exsudatos de raízes é o principal mecanismo de absorção de metais pela planta, os ácidos orgânicos de baixo peso molecular, como o acético, oxálico, fumárico e succínico, geralmente presentes nos exudatos de raízes, são os mais eficientes na solubilização de metais presentes no solo. Outrossim, as raízes de gramíneas podem liberar os chamados “fitossideróforos” que complexam fortemente com o ferro e outros metais como o Cu, Cd e Zn (BETTIOL, CAMARGO, 2000).

A preferência das plantas em absorver cátions livres em solução dá-se pelo fato de as células das raízes possuírem um potencial negativo ao longo da membrana celular que favorece a absorção de espécies

catiônicas. Por outro lado, cátions complexados têm suas cargas positivas reduzidas, neutralizadas ou mesmo podem apresentar carga negativa. Os complexos formados apresentam um tamanho maior e as ligações formadas tendem a impedir os cátions de participar de outras reações, como as suas ligações em sítios reativos da superfície das membranas.

O cobre é requerido em pequenas quantidades para o crescimento normal da planta, 5 a 20 mg/kg; menos que 4 mg/kg é considerado deficiente e mais que 20 mg/kg, tóxico. Dependendo da espécie de planta, do órgão da planta, do estágio de desenvolvimento e do suprimento de nitrogênio, essas faixas podem ser maiores. A deficiência de cobre é observada pelo retardo no crescimento, necrose do meristema apical, folhas descoloridas e lignificação insuficiente das paredes dos vasos lenhosos (WHO, 1998).

Pode-se dizer, então, que a concentração do mineral nas plantas depende de quatro fatores básicos inter-relacionados: fatores genéticos (gênero, espécie, variedade), tipo de solo, clima e estádio de maturidade da planta (PRADA et al., 1998).

As análises de minerais de 2.615 amostras de forrageiras, provenientes da América Latina em 1975, revelaram que os teores de cobre encontravam-se entre 0 e 10 ppm em 46,6% das análises e acima de 10 ppm, em 53%. O teor de molibdênio também é importante para se poder avaliar o quanto de cobre será absorvido. A proporção ideal de cobre: molibdênio situa-se entre 6:1 e 10:1. Poucos trabalhos sobre forrageiras foram produzidos no Brasil. Aqui, as estações seca e úmida, por não serem bem definidas, as análises periódicas de capins nos campos permitem inferir sobre a dose interna de cobre no animal.

O estudo realizado por PRADA et al. (1998) detectou valores de cobre entre 4,46 a 3,63 ppm, respectivamente, na estação das águas e na estação das secas para o capim Colonião (*Panicum maximum*), 4,13 e 3,50 ppm para o Jaraguá (*Hyparrhenia rufa*), 5,21 e 4,10 ppm para o Pangola (*Digitaria decumbens*) e 5,10 e 4,09 ppm para o Angolina (*Eriochloa polystachya*), demonstrando a não influência dos índices pluviométricos na concentração do cobre. As relações Cu:Mo foram de 0,1316 a 0,69, todas indicando teores elevados de molibdênio nas quatro gramíneas e durante todo ano de observação. Segundo UNDERWOOD (1977), citado por PRADA et al. (1998), os pastos possuindo

concentrações de cobre de cerca de 10 ppm podem apresentar até 20 ppm de molibdênio sem que os animais apresentem efeitos tóxicos.

As concentrações médias de cobre, molibdênio, zinco, selênio, ferro, manganês e enxofre, determinadas em diferentes espécies de plantas nativas da região montanhosa do centro-sul da Noruega foram de 6,0, 0,25, 77, 0,05, 208, 338 mg/kg respectivamente, e de 100 g/100g para o enxofre. O conteúdo de zinco, enxofre, ferro e manganês foram considerados adequados para ruminantes (HSDB, 2000).

Vegetais cultivados em Yerevan, Armênia, apresentam concentrações elevadas de Cu, Pb, Zn, Ni e Mo devido ao acúmulo de metais nas camadas superficiais do solo, o que os disponibiliza para as culturas. Este acúmulo favorece a mobilização dos metais por ação eólica; após o transporte atmosférico, esses metais podem depositar-se nas folhas ou ser reabsorvidos pelas plantas quando depositados no solo (KURKJIAN, 2000).

SVOBODA et al. (2000) determinaram as concentrações de cobre, mercúrio, cádmio e chumbo em quatro espécies de cogumelos crescidos em área próxima a uma pequena fundição de cobre, que emite anualmente 40 a 55 t de Cu, e a outra de mercúrio na Tchecoslováquia. As concentrações de cobre na estipe dos cogumelos (*Boletus edulis*, *Boletus reticulatus*, *Lecinum scabrum*, *Leccinum griseum*) variaram de 17,1 a 72,4 mg/kg.

Estudos realizados com 19 espécies de cogumelos revelaram que as concentrações de cobre variaram de 2,8 a 505 mg/kg, excedendo os limites estatutários tchecos de 80 mg/kg para cogumelos silvestres. As espécies que mais bioacumularam o metal foram *Lycoperdon perlatum* e *Marasmius oreades*. A diferença de concentração nas diversas espécies deve-se à diferença de contaminação do solo, à idade do micélio e ao intervalo entre as frutificações. A contaminação direta pela emissão do metal é de menor importância devido à pequena duração de vida dos cogumelos, entre dez a quatorze dias (SVOBODA et al., 2000).

A aplicação de compostos ou cama de frango contendo metais como fertilizante pode aumentar a concentração desses metais nas plantas. Os metais como Cu, Fe, Mn e Zn no composto ou cama de frango podem existir em muitas formas, como complexos metálicos orgânicos, íons

intercambiáveis, óxidos, hidróxidos e carbonatos. No composto, a matéria orgânica fresca é convertida em matéria orgânica estável (substâncias húmicas), que se decompõe lentamente, liberando nutrientes organicamente complexados. Assim, a disponibilidade dos metais depende da mineralização ou umidificação ocorridas e do pH do solo.

WARMAN, COOPER (2000) avaliaram o uso de fontes de nitrogênio, cama de frango, composto de cama de frango no solo e em forragens. As concentrações de cobre nos tecidos das plantas variou entre 12,9 a 17,3 mg/kg, valores abaixo do limite máximo toleráveis para o gado de 100 g/kg para o gado e de 25 mg/kg para os ovinos. As reações químicas ocorridas no solo reduziram a disponibilidade dos metais presentes nos fertilizantes, o que minimizou os riscos da fitotoxicidade.

Líquens e fungos são especialmente sensíveis ao cobre. Concentrações elevadas de cobre no solo podem causar a eliminação de espécies sensíveis e selecionar as resistentes, alterando a composição da comunidade e a diversidade das espécies. Líquens do gênero *Sphagnum* foram utilizados para monitorizar metais pesados por apresentarem grande número de grupos funcionais aniónicos protonados na forma de ácidos urônicos. Amostras de *S. auriculatum* foram coletadas em pântano próximo à cidade do Porto, Portugal, limpas e colocadas vivas em sacos plásticos em dois pontos de coleta. Dos vários metais analisados, as concentrações médias de Cu obtidas foram de 0,9 e 2 mg/g por dia. Os resultados mostraram que esta espécie de líquen pode estimar quantitativamente a concentração de metais pesados na atmosfera urbana desde que calibração específica seja realizada e o tempo apresente-se seco (VASCONCELOS, TAVARES, 1998).

A capacidade de tolerar elevadas concentrações de cobre difere entre as espécies de animais. Os níveis tóxicos de cobre para os ruminantes (30-50 µg/L) são bem tolerados por não ruminantes. A diferença na velocidade de absorção de cobre através da dieta entre ruminantes e não ruminantes é explicada, em parte, pela diferença de suscetibilidade. Ratos, suínos e visões podem tolerar até 200-250 µg/L de cobre proveniente da dieta (WHO, 1998).

Os ruminantes apresentam capacidade elevada de acumular cobre no fígado e rins, órgãos onde a concentração de metalotioneína é elevada. Os estudos realizados mostraram que a concentração de cobre no fígado

de gado criado em áreas poluídas aumenta com a idade, mas não em gado de áreas rurais do Alabama, EUA (LÓPEZ-ALONSO, 2000).

Na Galícia, Espanha, as concentrações de cobre foram mais baixas em fêmeas de bufálo do que em vacas, contrastando com o maior acúmulo de cádmio em fêmeas de bufálo do que em vacas. O Cd e o Cu competem pelo mesmo sítio de ligação da metalotioneína, e o aumento de Cd em animais mais velhos pode ser resultado do deslocamento de Cu do fígado e do rim. A diferença relacionada ao sexo deve-se à influência de estrógenos femininos no metabolismo de Cu. De modo geral, a concentração de cobre no gado da Galícia foi mais elevada do que em ruminantes de outras regiões do mundo. A concentração de cobre em ruminantes deve-se em parte à interação nutricional entre o cobre e molibdênio, zinco e enxofre. Concentrações de cobre hepático maiores que 150 mg/kg estão relacionadas a quadros de intoxicação por este toxicante no gado. Neste estudo 6% dos animais apresentaram concentrações maiores que 150 mg/kg sem manifestações clínicas. Ainda que as causas de contaminação não tenham sido esclarecidas, sugerem risco na exposição (LOPEZ ALONSO et al., 2000).

As necessidades de Cu não podem ser definidas claramente nos ruminantes quando estão presentes na dieta diversos fatores que provocam interferência. A forragem que contém 3-6 ppm de Cu está na faixa ideal. Entretanto, acima de 10 ppm de Cu, pode ser requerido para bovinos em pastagens ou consumindo alimentos que contenham altos níveis de molibdênio. A proporção de Cu:Mo não inferior a 4:1 assegura disponibilidade adequada de Cu. A absorção e a utilização de Cu são afetadas por muitos outros nutrientes como o Mo, Ca, Hg, Cd, Zn e Fe. Para bovinos, o teor de Cu em gramíneas de até 4 ppm deve ser considerado deficiente, de 5 a 15 ppm, adequado e acima de 16 ppm, elevado.

Os teores de cobre nos solos das regiões norte e noroeste do Rio de Janeiro, variaram em função dos locais e das épocas (seca e chuvosa) estudados, de 2,17 a 8,08 ppm, sem diferença na profundidade. Os teores de cobre nas forrageiras foram influenciados pelo local, pela época, variando de 5,23 a 16,53 mg/kg. Segundo o NATIONAL RESEARCH COUNCIL (1996), citado por TEBALDI et al. (2000), a exigência de 10 ppm de Cu para bovinos foi atendida em três regiões estudadas e nas

duas épocas. Em outras três regiões somente na época da seca a recomendação foi atendida (TEBALDI et al., 2000).

A deficiência de cobre pode ocorrer em mamíferos quando a ingestão de molibdênio é excessiva. O metabolismo de cobre e molibdênio pode resultar em excesso de cobre e deficiência de molibdênio ou deficiência de molibdênio e excesso de cobre. Na presença de enxofre inorgânico é impossível estabelecer a toxicidade de um ou deficiência do outro. Em ruminantes, deficiência e excesso de cobre e molibdênio são mais proeminentes e diretamente relacionadas ao equilíbrio cobre-molibdênio no solo e forragem (WHO, 1998).

Dois impalas e um búfalo do Parque Nacional de Kruger, África do Sul foram a óbito intoxicados por cobre, comprovado pela elevada concentração do metal em seus fígados e rins. Para investigar as atividades de mineração e fundição de cobre, próximas ao parque, como fonte de exposição, foi realizado um estudo ambiental e geobotânico em quatro áreas, selecionadas de acordo com a concentração de cobre na camada superficial do solo e a distância da fundição, e classificadas como de alto, médio e baixo risco e uma área controle. As concentrações de cobre na camada superficial do solo foram, respectivamente, de 168,1, 54,2 e 17,1 ppm para as áreas de risco elevado, moderado e para a área controle; nas plantas, as concentrações de cobre em grama não lavada foram de 58,9, 31,8 e 14,1 ppm, e para as folhas, de 40,7, 25,8 e 11,1 ppm, respectivamente para as áreas de risco elevado, moderado e para a área controle.

Como o pH do solo encontrava-se em torno de sete, a mobilização e disponibilidade do cobre para as plantas foi determinada pela sua forma química. As formas solúveis de cobre são sulfatos e sulfetos, formas estas disponíveis 10,6 a 20,7% pela fonte emissora. As concentrações mais elevadas foram encontradas nas proximidades da fundição e em plantas não lavadas, indicando a deposição de cobre na superfície das plantas. A direção dos ventos determina a região onde esses locais foram mais pronunciados (GROBLER, 1999).

4.3 Riscos ao meio ambiente e acidentes relatados

A revisão da literatura disponível e das publicações em jornais permitiu verificar que só são relatados ou noticiados acidentes que atingem

grandes proporções. No Brasil, não há relatos disponíveis de incidentes ocorridos durante a mineração ou fundição do cobre.

O CENTRE CANADIEN D'HYGIENE ET DE SECURITÉ AU TRAVAIL (2000) relata quatro incidentes ocorridos no período de março de 1997 a dezembro de 1998 em fundições de cobre, onde de 15 a 100 toneladas de cobre fundido foram derramadas nestes locais de trabalho. Os procedimentos adotados para conter e minimizar os impactos sobre a saúde do trabalhador e da população do entorno e meio ambiente não foram reportados.

CHRISTOU (2000) relata a ocorrência de dois acidentes envolvendo cobre no continente europeu. Um deles ocorreu na França em 16 de agosto de 1998, devido a uma falha no controle do processo de tratamento dos resíduos, com liberação para o rio. O rio foi contaminado com cianeto, compostos de cobre e substâncias oxidáveis, matando 100 kg de peixes. Os custos da recuperação da qualidade da água são desconhecidos. Outros detalhes, como o local de ocorrência dos fatos, rio afetado, indústria ou fundição envolvidas, não foram mencionados.

O outro acidente relatado foi descrito na literatura por diversos autores. Ocorreu na mina de Aznalcóllar, localizada a 50 km ao norte do Parque National de Doñana, Sevilla, Espanha, pertencente à companhia canadense – Suiça Boliden Ltda. Esta fundição mantinha em lagoa de tratamento os resíduos decorrentes do processo de flotação para posterior complexação com sulfetos e recuperação dos concentrados de calcopirita (CuFeS_2), galena (PbS), esfalerita (ZnS) e pirita (FeS_2). Em abril de 1998, um deslizamento de terra provocou a abertura de uma fenda de 50 m nas paredes da lagoa e cerca de $4,5 \text{ hm}^3$ (cerca de 10% do total armazenado) do lodo e da água ácida foram liberados afetando um total de 4.500 ha de terra. Aproximadamente $2 \times 10^6 \text{ m}^3$ de lodo inundaram 300 m de ambas as margens do rio Agrio e Guadiamar por 40 km, como ilustra a FIGURA 3.

A inundação afetou áreas agrícolas com árvores frutíferas, vegetais, oliveiras, cultivo de arroz, algodão e cereais, pastagem, vegetação ribeirinha, eucaliptais e prados abertos. Esses locais foram cobertos por uma camada de lodo de alguns milímetros a 30 cm de espessura. As águas ácidas contendo metais contaminaram poços e atingiram em pouco tempo o estuário do rio Guadalquivir, chegando ao parque de Doñana.

Dois dias depois do acidente, uma parede de contenção foi construída no leito do rio na divisa com o Parque para prevenir a entrada de água contaminada. Por causa do acidente 30 toneladas de peixe, 40 toneladas de anfíbios, 20 toneladas de pássaros e 8 toneladas de mamíferos morreram e tiveram que ser removidos.

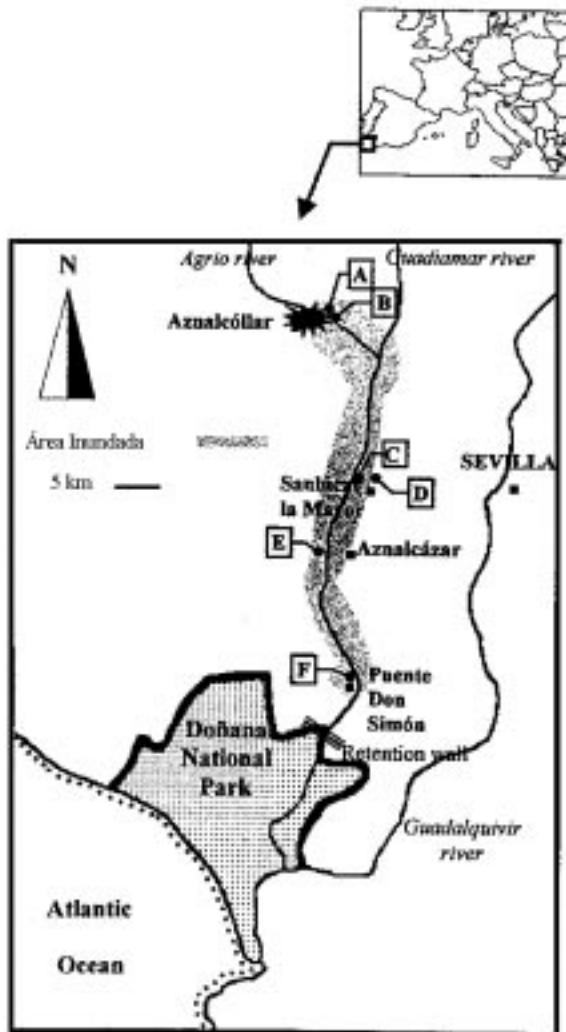
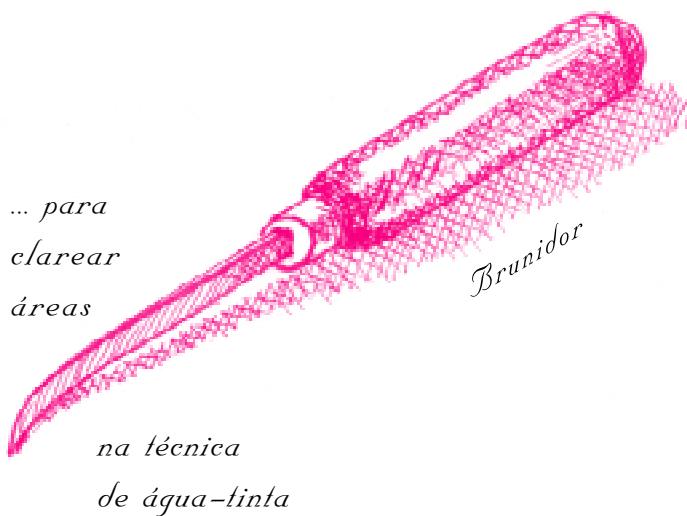


FIGURA 3 – Extensão do acidente da mina de Aznalcóllar, Espanha

O lodo liberado apresentava 50% das partículas com tamanho inferior a 10 µg, e elevadas concentrações de elementos potencialmente tóxicos como zinco, cobre, chumbo, arsênio, cádmio, cobalto e tálio. Devido ao pequeno tamanho, as partículas poderiam ser levadas com o vento após a sua deposição no solo e secagem, sendo passíveis de inalação pelo homem ou de infiltração no solo, contaminando regiões mais profundas. Os solos afetados eram caracteristicamente neutros ou levemente alcalinos (pH 7 a 8), com 0,5 a 0,7% de carbono orgânico, 0 a 20% de CaCO₃, 0 a 43% de cascalho, e classe de textura variando da argila a terra preta arenosa.

O lodo depositado superficialmente foi removido para evitar-se a sua oxidação e posterior lixiviação dos metais pesados para o solo; entretanto, o uso de maquinário pesado favoreceu a contaminação em algumas regiões. As análises realizadas demonstraram que dos metais solúveis presentes no lodo, 26,7% eram Cu. No solo, as concentrações de cobre, em amostras coletadas quinze dias após o incidente, variaram de 20,3 a 626,2 mg/kg, com um valor médio de 144,7 mg/kg. Segundo os padrões de qualidade do solo alemão de 36 mg/kg e o correspondente valor de intervenção de 190 mg/kg, todas as áreas amostradas encontravam-se acima do valor aceitável e duas delas requisitavam intervenção imediata. Três meses depois do fato, as amostras de solo apresentaram concentrações de cobre entre 16,8 e 172,1 mg/kg, com um valor médio de 84,73 mg/kg (SIERRA et al., 2000).



5

Padrões de contaminação ambiental e de exposição humana

5.1 Exposição ambiental

5.1.1 Ar

Nenhuma referência quanto à concentração máxima permitida em ar urbano ou rural foi encontrada na literatura consultada.

5.1.2 Água

O cobre é introduzido na água potável durante a distribuição é devido à lixiviação da tubulação. O gosto de cobre na água de beber foi descrito como metálico, amargo e persistente. O limiar de sabor encontra-se entre 1 a 5 mg/L dependendo da pureza da água (WHO, 1998). O estudo realizado por PETTERSSON, SANDSTROM (1995), apud WHO (1998), em 400 crianças de 9 a 21 meses de idade, demonstrou que a ingestão diária aceitável de cobre a partir da água de beber variou entre 0,01 a 3,2 mg. A concentração média de cobre na água de consumo é de 0,7 mg/L.

Considerando a ingestão média de água por um indivíduo adulto de 1,4 L, a ingestão diária aceitável de cobre estaria entre <0,01 a alguns mg/dia, dependendo da corrosividade da água e do material da tubulação.

A TABELA 14 apresenta os valores de cobre recomendados por diferentes instituições ou países para a água potável.

A USEPA ajustou os critérios de qualidade de água para o cobre pela dureza da água, considerando a diferença de toxicidade dependendo do nível de dureza (WHO, 1998).

Para proteger a vida aquática os valores recomendados pelo *Clean Water Act* são de 5,6 µg/L (média de 24 h) para água doce e de 4,0 µg/L para água salobra (média de 24 h), não devendo exceder de 23 µg/L (HSDB, 2000). No Brasil, o CONAMA (Conselho Nacional do Meio Ambiente) estabelece valores de 0,02 mg/L para as águas classificadas como doce e de 0,05 mg/L para as águas classificadas como

salina e salobra. Efluentes de qualquer fonte poluidora não podem conter mais que 1,0 mg de Cu/L (BRASIL, 2001).

TABELA 14 – Valores de cobre recomendados por diferentes instituições ou países para a água potável

| Instituição ou país | Valores recomendados (mg/L) |
|---|-----------------------------|
| Recomendações baseadas nos efeitos sobre a saúde | |
| USEPA | 1,3* |
| Austrália | 2,0** |
| WHO | 2,0 |
| Recomendações baseadas no sabor ou alteração na cor de louças sanitárias** | |
| WHO | 1,0 |
| Comissão Européia | 3,0 |
| Austrália | 1,0 |
| USEPA | 1,0 |

FONTES – * USEPA, 2000; ** FITZGERALD, 1998

5.1.3 Solo

As quantidades máximas permitidas de metais em lodo de esgoto adotadas por diversos países estão apresentadas na TABELA 15.

TABELA 15 – Concentrações máximas permitidas de diferentes metais em lodo de esgoto utilizado na agricultura, segundo diversos países

| País | Concentração máxima do metal (mg/kg de peso seco) | | | |
|-------------|---|-------------|-----------|--------|
| | cobre | zinc | chumbo | cádmio |
| Europa | 1.000-1.750 | 2.500-4.000 | 750-1.200 | 20-40 |
| Dinamarca | 1.000 | 4.000 | 120 | 0,8 |
| Alemanha | 800 | 2.500 | 900 | 10 |
| Finlândia | 600 | 1.500 | 100 | 1,5 |
| França | 1.000 | 3.000 | 800 | 20 |
| Holanda | 75 | 300 | 100 | 1,25 |
| Noruega | 1.000-1.500 | 1.500-3.000 | 100-300 | 4-10 |
| Suécia | 600 | 800 | 100 | 2 |
| EUA (USEPA) | 1.500-4.300 | 2.800 | 300-840 | 89 |

FONTE – HEDBERG et al. 1996, apud WHO, 1998

No estado de São Paulo, a CETESB redige norma para aplicação de lodos de sistema de tratamento biológico em áreas agrícolas, adaptada da USEPA, de recomendações alemãs e de normas utilizadas no Estado da Carolina. Segundo a USEPA, as cargas cumulativas máximas permitidas de cobre para aplicação de lodo em solos agrícolas é de 1.500 kg/ha e a taxa de aplicação anual máxima em solos agrícolas tratados com lodo de esgoto é equivalente a 75 kg/ha (BETTIOL, CAMARGO, 2000).

5.2 Exposição da população em geral

5.2.1 Ar e água

A população pode estar exposta ao cobre pelo ar, água e alimentos. A intensidade da absorção de cobre por via pulmonar depende do tamanho da partícula (poeira, fumo ou névoa), concentração e freqüência respiratória. A concentração média de cobre em 3.800 amostras de ar atmosférico coletadas em 29 locais do Canadá, no período de 1984-1993, foi de 0,014 $\mu\text{g}/\text{m}^3$. O valor máximo detectado em 66% das amostras foi de 0,418 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (DANN, 1994, apud WHO, 1998). Nos EUA, as concentrações de cobre no ar urbano oscilaram entre 91 a 139 ng/m^3 e entre 76 e 176 ng/m^3 no ar não urbano.

As concentrações de cobre na atmosfera americana encontram-se entre 10 a 570 ng/m^3 ; os valores mais elevados são encontrados nas regiões urbanas. No pólo sul, a concentração média foi de 0,036 ng/m^3 (HSDB, 2000).

A província de Dnepropetrovsk, situada na parte sudoeste da Ucrânia, apresenta grandes recursos minerais e, por conseguinte, 25.000 fontes industriais. A concentração diária média de cobre na atmosfera de três cidades avaliadas, Dnepropetrovsk, Krivoy Rog e Dneprodzerzhinsk, foi de 0,11, 0,07 e 2,8 mg/m^3 , respectivamente, no período de 1996-1998. A concentração máxima permitida é de 0,002 mg/m^3 . A concentração de cobre nas plantas e no solo nas cidades estudadas variou entre 11 a 14 e 17 a 44 mg/kg de peso seco, respectivamente. Como não se dispõe de padrões de exposição para o solo e plantas, utilizou-se a concentração de cobre detectada em áreas não poluídas como referência. Os valores obtidos foram mais elevados do que o controle, especialmente para a cidade de Dneprodzerzhinsk (GRITSAN, BABIY, 2000).

Outras fontes de exposição ao cobre são o hábito de fumar, pigmentos à base de cobre e algicidas, uso de dispositivo intra-uterino e amálgamas. Os teores de cobre presentes no tabaco variam de 9 a 66 µg/g. Aproximadamente 0,2% deste cobre é detectado na corrente primária do cigarro (0,05 µg Cu/cigarro), o que leva a uma exposição diária de 1 µg de Cu para cada 20 cigarros fumados. Os dispositivos intra-uterinos liberam concentrações diárias de Cu de no máximo 80 µg. Estas concentrações decrescem após as primeiras semanas de inserção (WHO, 1998).

A concentração de cobre na água de beber varia grandemente, dependendo da dureza da água, pH, tipo de tubulação e de torneiras (MOORE, 1997). Concentrações de poucos microgramas a 1mg/L têm sido relatadas (HSDB, 2000). A água de baixa dureza e alcalinidade, passando por tubulações de cobre, pode lixivar o metal elevando sua concentração na água de beber. Mesmo assim, somente 1% da água potável americana excede o limite de 1 mg/L; a concentração média de cobre apresentada ficou em torno de 0,13 mg/L.

5.2.2 Alimentos e bebidas

O cobre é um elemento essencial ao homem e animais, desempenhando, também, papel importante no metabolismo das plantas. A sua obtenção provém da dieta. As concentrações de cobre em alimentos variam de 0,2 a 44 ppm de cobre por peso seco. A concentração de cobre em alimentos varia de país para país, de acordo com o tipo de produto, condições de cultivo (solo, água, uso de fertilizante e fungicidas que contenham cobre), tipo de processamento e utilização do produto, pH, uso de embalagens ou utensílios de cobre. Em geral, a maior parte dos alimentos contém menos de 10 mg de Cu/kg. Concentrações de 60 mg/L de cobre foram detectadas em leite fervido em utensílio de cobre. No leite, o cobre se liga à caseína e é liberado em pH ácido (estomacal) para a absorção. O chocolate pode conter mais de 5 mg de Cu/kg. O chá e café podem apresentar valores superiores a 10 mg/kg (WHO, 1998). A TABELA 16 apresenta as concentrações de cobre em diversos alimentos.

Além do fígado e cacau em pó, outros alimentos com elevado teor de cobre são os cogumelos, as frutas secas, os cereais, manteiga de amendoim, as nozes (6-37 µg/g) e moluscos. Em peixes de água doce, a concentração varia de 0,25 a 38,75 ppm de cobre pelo peso seco. Dietas

pobres em cobre podem ter deficiência do metal (BARCELOUX, 1999). Os cereais, carnes e peixes, e vegetais contribuem cada com 20 a 30% do total de cobre ingerido por dia, e as frutas e bebidas, com mais de 10% (BUSS, ROSE, 1992).

TABELA 16 – Concentrações de cobre em alimentos

| Alimento | | Concentração (mg/kg de peso úmido) | Número de amostras analisadas |
|--------------------|----------|--|-------------------------------------|
| Carne | vaca | 0,74-1,6 | 39 |
| | porco | 0,44-7,22 | 150 |
| | cordeiro | 1,1-1,9 | 24 |
| Fígado | vaca | 8,8-87 | 7 |
| | porco | 0,9-29 | 126 |
| | cordeiro | 28-195 | 32 |
| Rim | vaca | 2,8-4,2 | 6 |
| | porco | 2,9-15 | 75 |
| Frutas | maçã | 0,21-0,31 | 6 |
| | pêra | 0,48-2,7 | 24 |
| | banana | 0,70-1,2 | 12 |
| Vegetais | batatas | 0,26-2,2 | 40 |
| | cenoura | 0,26-0,95 | 30 |
| | alface | 0,20-1,4 | 40 |
| | tomate | 0,29-1,1 | 26 |
| Peixe | bacalhau | 0,12-0,28 | 5 |
| | atum | 0,48-0,80 | 9 |
| Farinha | trigo | 0,95-2,9 | 56 |
| | rosca | 0,89-2,2 | 32 |
| Leite | vaca | traços-0,14 | 31 |
| | humano | 0,22-0,90 | 28 |
| Cacau em pó | | 33,0-410 | 9 |

FONTES – JORHEM, SUNDSTROM (1993); NFA (1993), citados e modificados por WHO (1998)

Por ser um elemento essencial pode ser adicionado a alguns alimentos. A forma química e teores elevados de outros elementos essenciais interferem, no entanto, na sua absorção. JOHNSON et al. (1998) avaliaram os teores de cobre, ferro, zinco e manganês em suplementos dietéticos, alimento infantil e cereais. Mais de 25% das vitaminas e suplementos minerais

avaliados não continham cobre, 40% continham óxido de cobre, o qual é pouco absorvido, e menos de 30% continham formas de cobre de elevada disponibilidade, como sulfato e cloreto cíprico. Nos alimentos infantis, cerca de 40% apresentavam concentrações de ferro e zinco sem que concentrações nutricionalmente significativas de cobre estivessem presentes. Mais de 80% dos alimentos infantis apresentavam uma relação ferro:cobre de 20:1, bem mais elevada que os recomendados 10-17:1. Nenhum dos cereais avaliados continha cobre ou manganês.

Sua concentração no leite materno varia de 0,2 a 0,3 µg/L (WHO, 1998).

5.3 Exposição ocupacional

Diversas são as atividades industriais em que o trabalhador pode estar exposto ao cobre e seus compostos. Na indústria da mineração, os trabalhadores estão expostos a poeiras provenientes das rochas e do próprio minério, cujo conteúdo de cobre encontra-se entre 0,05% a 5%. A exposição a fumos de cobre e, em menor extensão, a poeiras ocorre nas fundições e nas operações de bronzeamento, soldagem, corte ou polimento de cobre e latão e nas marcenarias, onde vigas tratadas com cromoarseniatô de cobre são manipuladas. A TABELA 17 apresenta as concentrações dos diferentes metais e óxidos presentes na atmosfera do ambiente de trabalho das fundições.

TABELA 17 – Concentrações na atmosfera do ambiente de diferentes áreas das fundições de cobre e dos diversos metais presentes no minério

| Área | Metal (mg/m ³) | | | | | |
|---|----------------------------|------|--------------------|----------------------------|----------------------------|---------------|
| | Pb | Zn | ZnO (calculado) | Cu (poeiras e fumos) | Cd (poeiras e fumos) | Mo (total) |
| Local de carregamento do forno reverberatório | 0,07 | 0,12 | 0,15 | 3,4 | 0,005 | 0,003 |
| Local de operação | 0,07 | 0,07 | 0,09 | 1,3 | 0,006 | 0,03 |
| Conversor | 0,03 | 0,04 | 0,05 | 0,11 | 0,004 | - |
| Fundição ou molde do ânodo | 0,01 | 0,01 | 0,01 | 0,007 | 0,001 | - |

FONTE – BAPTISTA NETO, 2000

A TABELA 18 apresenta os limites de exposição para a atmosfera do ambiente de trabalho adotados por diferentes agências internacionais.

5.4 Ingresso corpóreo humano total

Para indivíduos adultos saudáveis e não ocupacionalmente expostos, a principal via de ingresso de cobre no organismo é a via oral. A variação no ingresso depende, como já mencionado, dos hábitos alimentares e da concentração de cobre na água consumida. Em áreas onde a tubulação não é de cobre, raramente os valores de ingresso diário excedem de 0,1 mg/dia. Todas as demais vias (pulmonar ou dérmica) são insignificantes quando comparadas com a oral (WHO, 1998).

O ingresso médio estimado, considerando o volume de ar inalado equivalente a 22 m³/dia, é menor que 0,28 µg /dia (WHO, 1998). O ingresso total de cobre em adultos encontra-se entre 0,9 e 2,2 mg. O ingresso total em crianças foi estimado em 0,6 a 0,8 mg/dia. Os valores médios de ingestão diária de cobre observados em diversos países estão relacionados na TABELA 19 (WHO, 1998).

Baseado em resolução do Mercosul (GMC nº 18/94) e do estabelecido pelo *Committee on Dietary Allowances, Food and Nutrition Board. Recommended Dietary Allowances (RDA), 10th revised edition, National Academy of Science (NAS), Washington D.C., 1989*, houve elaboração da Portaria nº 33 da ANVISA (Agência Nacional de Vigilância Sanitária) que dispõe sobre adoção de Ingestão Diária Recomendada (IDR) de vitaminas, minerais e proteínas, a ser utilizada como parâmetro de ingestão desses nutrientes por indivíduos e diferentes grupos populacionais (BRASIL, 1998). A TABELA 20 mostra a ingestão diária recomendada para alguns nutrientes, segundo a referida portaria.

TABELA 18 – Limites de exposição para o cobre adotados por diferentes instituições

| EUA - ACGIH TLVs (2000) ^X | | | | EUA - OSHA PELs (1998) ^X | | | | EUA - NIOSH (1999) ^X | | | | Alemanha MAK/ (1996) ^Y | Brasil ¹ LT |
|---|-----------------------|-----|-------------------|--|-------------------|------------------|-------------------|------------------------------------|-------------------------|-----|-----------------------|---|---------------------------|
| TWA | STEL/CEIL (C) | TWA | STEL/CEIL (C) | REL | IDLH | TRK/TWA | | | | | | | |
| ppm | mg/ m ³ | ppm | mg/m ³ | ppm | mg/m ³ | ppm | mg/m ³ | ppm | mg/ m ³ | ppm | mg/ m ³ | | |
| 0,2 ^a | - | - | 0,1 ^a | - | - | 0,1 ^a | 100 | - | 1 ^c I | - | - | | |
| 1,0 ^b | - | - | 1,0 ^b | - | - | 1,0 ^b | - | - | 0,1 R | - | - | | |
| | | | | | | | | | II | | | | |

ACGIH - American Conference of Governmental Industrial Hygienists; **OSHA** - Occupational Safety and Health Administration; **NIOSH** - National Institute for Occupational Safety and Health; **EPA** - U.S. Environmental Protection Agency; **TLVs** (Threshold Limit Values) - Valores Limites; **PELs** (Permissible Exposure Limits) - Limites de exposição permitida; **RELs** (Recommended Exposure Limits) - Limites de Exposição Recomendados; **MAKs** (Maximum Concentration Values in the Workplace) - Valores Máximos de Concentração no Ambiente de Trabalho; **LTs** - Limites de Tolerância; **EPA-D** - Não classificado como carcinogênico para o homem; **TWA** (Time-Weighted Average, exposure concentration) - Concentração Média Ponderada pelo Tempo para oito horas diárias ou dez horas diárias e quarenta horas por semana.; **STEL** (Short-Time Exposure Limit) - Concentração Média Ponderada pelo Tempo normalmente de quinze minutos não pode ser ultrapassada em nenhum momento da jornada de trabalho; **Ceil** (Ceiling (C)) - Concentração que não pode ser excedida em nenhum momento da jornada de trabalho.

a = fumos de cobre; b = poeiras e névoas; c = cobre e compostos inorgânicos. **I** - Inalável; **R** - Respirável

¹ Na Lista de Limites de Tolerância da NR15, o cobre não aparece; porém segundo a NR9- 9.3.5.1-alínea "c" refere-se à utilização de Valores da ACGIH ou àqueles que venham a ser estabelecidos em negociação coletiva de trabalho, desde que mais rigorosos do que os critérios técnico-legais estabelecidos.

FONTES – ACGIH, 1999; BRASIL, 1997; HSDB, 2000

TABELA 19 – Ingestão diária média de cobre adotada por diferentes países

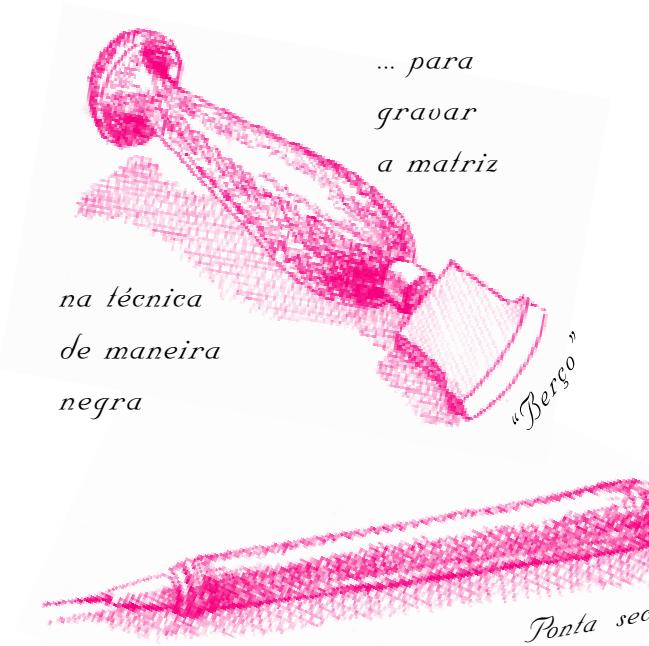
| País | IDA (mg/dia) |
|----------------|---------------------------------|
| Austrália | 1,9 (adulto do sexo masculino) |
| | 2,2 (adulto do sexo feminino) |
| | 0,8 (2 anos de idade) |
| Dinamarca | 1,2 |
| Finlândia | 2,00 |
| Alemanha | 0,95 |
| Países Baixos | 1,5 |
| Noruega | 1,0 |
| Suécia | 1,20 |
| Reino Unido | 1,63 (adulto do sexo masculino) |
| | 1,23 (adulto do sexo feminino) |
| | 0,5 (1,5 a 4,5 anos de idade) |
| Estados Unidos | 0,47 (6-11 meses de idade) |
| | 0,58 (2 anos de idade) |
| | 1,24 (adulto do sexo masculino) |
| | 0,94 (adulto do sexo feminino) |

FONTE – WHO, 1998, modificado

TABELA 20 - Ingestão diária recomendada (IDR) para cobre

| Nutriente | Adultos | Lactente | Crianças - Idade (anos) | | | | Gestante | Para Lactentes | | |
|------------------|----------------|-----------------|--------------------------------|-------|---------|-------|-----------------|-----------------------|-----------|----------|
| | | | 0 - 0,5) | (anos | 0,5 - 1 | 1 - 3 | 4 - 6 | 7 - 10 | Primeiros | Segundos |
| Cobre | 3 mg | 0,4-0,6 | | | 0,6- | 0,7- | 1,0- | 1- | 1,5- | 1,5- |
| | | | | | 0,7mg | 1,0mg | 1,5mg | 2mg | 3,0mg | 3,0mg |

FONTE – BRASIL, 1998



6

Formas tóxicas e efeitos à saúde

O cobre é um metal essencial utilizado como co-fator de diversas enzimas celulares, como catalase, citocromoxidase, dopamina- β -hidroxilase e peroxidases. As manifestações decorrentes da deficiência do metal incluem disfunção cardíaca, aumento de lipoproteínas de baixa densidade e elevação da fração de colesterol de alta densidade, diminuição da metionina e encefalinas leucínicas, diminuição da cobre-zinco superóxido dismutase eritrocitária e diminuição da depuração de glicose. A TABELA 21 apresenta a correlação entre a quantidade ingerida e o espectro dos efeitos observados.

TABELA 21 – Respostas do organismo frente às diferentes concentrações de cobre ingeridas/dia

| Cu ingerido mg/dia | Tempo (dia) | Sexo | Resposta |
|-----------------------|----------------|------|---|
| 1,25 | 165 | F | NDN |
| 1,01-1,03 | 77 | M | ECG anormal, ↓ SOD |
| 0,78-0,99 | 108-120 | M | 4/7 ↓ SOD, 2/7 ↓ Cu pl, 3/7 ↓ Cp |
| 0,83 | 105 | M | ↓ SOD, ↓ Cu pl, ↑ colesterol, ECG anormal |
| 0,79 | 42 | M | NDN |
| 0,78 | 120 | M | ↓ tolerância à glicose |
| 0,67 | 42 | F | ↓ Cp, ↓ leucócitos mononucleados, ↓ Cit. Oxid., ↑ pressão sanguínea com exercícios |
| 0,6-0,7 | 36 | M | ↓ Cp, 6/10 ↓ cit. Oxid., 4/10 ↑ glutation |
| 0,6 | 49 | M | 3/6 ECG anormal, ↓ SOD, ↓ Cu pl, ↓ Cp |
| 0,57 | 105 | F | 3/13 ECG anormal, ↓ SOD, ↓ Cu pl, ↓ Cit. Oxid. |
| 0,4 | 42 | M | ↓ Cu pl ↓ Cp |

NDN = nada digno de nota; ECG = eletrocardiograma; SOD = superóxido dismutase; Cupl = concentração plasmática de cobre; cit. oxid.= citocromo oxidase; Cp = ceruloplasmina.

FONTE – MILNE, 1998

A toxicidade aguda decorrente da ingestão de cobre não é freqüente em seres humanos e usualmente relacionada à ingestão acidental ou intencional e à contaminação de bebidas (WHO, 1998). Vários casos

de exposição aguda única foram relatados na literatura. Tais relatos referem-se ao uso de sulfato de cobre nas doses de 0,4 a 100 mg Cu e os sintomas apresentados foram vômitos, sensação de ardor epigástrico, diarréia, melena, letargia, anemia hemolítica aguda, dano renal e hepático, neurotoxicidade, aumento da pressão sanguínea e freqüência respiratória (BARCELOUX, 1999; WHO, 1998).

Níveis excessivos de cobre inibem os grupos sulfidrilas das enzimas, tais como glicose-6-fosfatase e glutation redutase, os quais são responsáveis por proteger o organismo contra os danos provocados pelos radicais livres. A inibição da glicose-6-fosfatase leva à hemólise. A intoxicação aguda por cobre causa erosão do epitélio gastrintestinal associado à necrose centrilobular do fígado e necrose tubular dos rins (BARCELOUX, 1999; WHO, 1998).

A exposição aguda a poeiras e fumos de cobre podem irritar os olhos, nariz e garganta, provocando tosse, espirros e sangramentos nasais. Os fumos metálicos podem promover a febre dos fumos, caracterizada por sintomas semelhantes à gripe associados ao sabor metálico na boca, febre e calafrios, broncoconstrição e tosse (BARCELOUX, 1999; MEDITEXT, 2000).

A exposição crônica pode levar a um espessamento e esverdeamento da pele, dentes e cabelo. Em nível pulmonar, pode-se observar a irritação das fossas nasais, úlceras e perfuração de septo, além de hepatotoxicidade. Pode diminuir a fertilidade em animais de experimentação, tanto em machos como em fêmeas. Há evidências de carcinoma pulmonar entre os trabalhadores de fundições, mas acredita-se que seja atribuível ao óxido de arsênio e não ao cobre (BARCELOX, 1999; IRIS, 2000; MEDITEXT, 2000; WHO, 1998). MARSH et al. (1998) confirmaram a associação entre a exposição ocupacional em fundições de cobre e câncer pulmonar, mas não identificaram os fatores de risco específicos associados ao aumento da incidência desta patologia nesse grupo de trabalhadores.

Como o cobre é um elemento essencial, há várias desordens no seu mecanismo de homeostase que resultam na sua deficiência ou toxicidade. Dentre elas, citam-se os distúrbios genéticos de Menkes e de Wilson.

A doença de Wilson é uma doença metabólica, recessiva, autossômica, hereditária que resulta na alteração do gene designado ATP7B no cromossomo 13. Esta anormalidade promove uma toxicidade crônica ao cobre por causar um defeito no transporte do metal. Baixas concentrações de ceruloplasmina facilitam o acúmulo de concentrações elevadas do metal primeiramente no fígado, seguido do cérebro e dos demais órgãos. Este acúmulo resulta na inabilidade de excreção do cobre via bile (BARCELOUX, 1999; BREWER, 1998; WHO, 1998). As manifestações clínicas encontram-se listadas na TABELA 22.

TABELA 22 – Manifestações clínicas da Síndrome de Wilson

| Alterações | Sintomas |
|---------------------|--|
| Hepáticas | Cirrose, hepatite crônica, disfunção hepática fulminante |
| Neurológicas | Rigidez, tremor, ataxia, discinesia, disartria, convulsões |
| Psiquiátricas | Distúrbios comportamentais, disfunção cognitiva, desordens afetivas, psicose |
| Oftalmológicas | Anéis de Kayser-Fleisher (depósitos de cobre na córnea), cataratas |
| Hematológicas | Hemólise, coagulopatia |
| Renais | Defeitos tubulares renais, filtração glomerular diminuída, nefrolitíase |
| Cardiovasculares | Cardiomiopatia, arritmia, distúrbios na condução, disfunção autossômica |
| Musculoesqueléticas | Osteomalácia, osteoporose, doença degenerativa das juntas |
| Gastrintestinais | Colelitíase, pancreatite, peritonite bacteriana espontânea |
| Endócrinas | Amenorréia, aborto espontâneo, puberdade tardia e ginecomastia |
| Dermatológicas | Hiperpigmentação |

FONTE – WHO, 1998

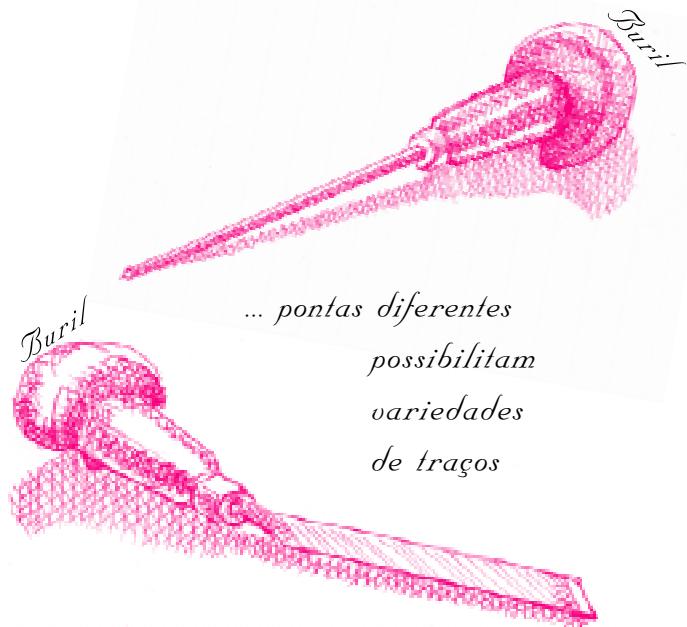
A Síndrome de Menkes é uma desordem recessiva ligada ao cromossomo X e que ocorre em aproximadamente um entre 200.000 nascidos vivos. As condições clínicas dos portadores desta síndrome relembram o estado de deficiência de cobre, caracterizada por anomalias ósseas, retardo mental severo, degeneração neurológica e óbito na

infância. O gene relacionado a esta patologia, MNK, codifica 1.500 aminoácidos do tipo P relacionados à ATPase. O cobre acumula-se em algumas células, como os fibroblastos, células renais e placentárias, refletindo a marcante redução na primeira fase de transporte do cobre, do sangue ao fígado após a absorção, impossibilitando a incorporação do metal às enzimas cobre - específicas (CORDANO, 1998; KEEN et al., 1998; WHO, 1998).

Evidências recentes indicam anomalias na síntese de ceruloplasmina, relacionada a gene recessivo autossômico. Esses indivíduos apresentam confusão mental, perda da memória, demência, ataxia cerebelar, função motora alterada, degeneração da retina e diabetes. Há uma significativa diminuição do ferro sérico, da capacidade normal de ligação ao ferro, elevação dos níveis séricos de ferritina e baixa excreção urinária de ferro. Com base nestes achados, pode-se afirmar que a sintomatologia clínica relaciona-se preferentemente ao acúmulo de ferro no cérebro, pâncreas e outros órgãos críticos do que com a deficiência de cobre (KEEN et al., 1998; WHO, 1998).

A deficiência de cobre durante os períodos embriogênicos e fetal da gestação pode resultar em numerosas anomalias estruturais e bioquímicas. Esta deficiência pode ocorrer como consequência da ingestão materna inadequada de cobre ou devido a interações nutricionais com Zn e Cd ou com outros nutrientes como a frutose, ou ainda, pela alteração do metabolismo de cobre pelo uso de álcool, laxantes ou diuréticos e, em casos de diabetes e hipertensão, e pela quelação direta do metal, pelo uso de d-penicilamina ou trietenotretamina. Concentrações baixas de cobre induzem alterações no metabolismo e homeostase maternas e na atividade de enzimas embriogênicas ou fetais cobre-dependentes, tais como lisil oxidase, superóxido dismutase, citocromo-c oxidase, entre outras, o que altera a matriz extracelular, promove dano oxidativo excessivo e diminui a produção de energia, respectivamente (KEEN et al., 1998).

Sabe-se que pequenas quantidades de cobre liberadas de dispositivo intra-uterino previnem a embriogênese por bloquear a implantação. No entanto, a teratogenicidade decorrente da ingestão excessiva de cobre ainda não foi estabelecida em mamíferos. Também não foi relatado que o cobre liberado pelos dispositivos intra-uterinos seja teratogênico quando a implantação ocorre em sua presença (KEEN et al., 1998).



7

Toxicocinética

7.1 Absorção

Os alimentos, muito mais que a água, contribuem virtualmente com a quantidade de cobre consumida. Nos mamíferos, o cobre pode ser absorvido do estômago ao intestino delgado distal. No entanto, somente uma pequena fração do cobre ingerido é solubilizada suficientemente no estômago, o que dificulta a sua absorção neste local. Estudos realizados com roedores demonstrou que, durante o período de lactação e desmame, a absorção intestinal destes roedores ocorre em grande parte por difusão. Na maturidade, tanto ratos como camundongos, apresentam um transporte ativo saturável para o metal (WAPNIR, 1998).

As diferenças de absorção de cobre, conforme a idade, só foram determinadas indiretamente no homem. As concentrações plasmáticas de cobre aumentam constantemente da infância à velhice. Provavelmente isto se deva ao declínio da secreção biliar, e não ao aumento na absorção gastrintestinal de cobre ao longo da vida. Com relação ao sexo, sabe-se que as mulheres apresentam concentrações mais elevadas de cobre do que os homens. Esta diferença é mais exacerbada em mulheres sob terapia com estrogênios. Não foi ainda determinado se fatores gastrintestinais influenciam este achado; especula-se que a necessidade de cobre é diferente entre homens e mulheres (WAPNIR, 1998).

Os sais de cobre, cloretos, acetatos, sulfatos e carbonatos, são altamente disponíveis, enquanto os óxidos de cobre apresentam uma biodisponibilidade inferior a 40% em carneiros e praticamente zero para as galinhas. No gado, o carbonato de cobre é mais absorvido que o sal de nitrato, seguido pelo sulfato, cloreto e óxidos cúprico e cuproso. Nas galinhas, a biodisponibilidade do cobre é de 100% para o sal acetato, 88,5% para o sal sulfato, 54,3% para o carbonato e 0% para o óxido (WAPNIR, 1998).

Para o homem, a principal fonte de cobre na dieta são os vegetais, ainda que estes requeiram um ataque mais intenso das enzimas digestivas

do que cobre contido nas proteínas animais, incluindo o leite. Nos vegetais, a matriz ligante ao cobre ainda não está bem definida. Em grãos, acredita-se que uma fração substancial de cobre está associada a lecitinas e glicoproteínas (WAPNIR, 1998).

Tratamentos físicos e químicos do alimento, em geral, reduzem o teor inicial do mineral. A moagem de grãos pode reduzir o conteúdo de cobre em até 45%. Nos vegetais enlatados pode ocorrer lixiviação do metal para a água onde são mantidos. A adição de sal na preservação de alimentos pode alterar a solubilidade de proteínas e compostos organometálicos naturais, os quais são perdidos durante o processamento ou tornam-se menos biodisponíveis. A aplicação de tratamentos de oxidação ou redução dos alimentos, reduzem a biodisponibilidade do metal (WAPNIR, 1998).

A biodisponibilidade do cobre no leite é extremamente elevada nos indivíduos mais jovens de todas as espécies. O leite materno humano tem as concentrações mais elevadas de cobre entre os mamíferos, de 0,25 a 0,60 mg/L. Ocorre um declínio nesta concentração na lactação prolongada. A concentração de cobre em leite de vaca é quatro a seis vezes menor do que no leite humano, e a distribuição do metal entre as frações protéicas de diferentes pesos moleculares e a fração lipídica é também bastante diferente. O leite humano apresenta a maior proporção de cobre ligado à fração lipídica (15% contra 2% do leite de vaca) e ao soro do leite (56% comparados aos 8% do leite de vaca), mas muito menos associado à caseína (8% comparados aos 42% do leite de vaca) (WAPNIR, 1998). Conseqüentemente, os recém-nascidos amamentados com leite de vaca são mais suscetíveis a deficiências de cobre do que os de aleitação materna (UAUY et al., 1998).

A absorção de cobre ao longo do trato gastrintestinal pode ser modificada pelo pH, pelos macronutrientes presentes na dieta e por fatores patológicos. O pH ácido do estômago facilita a liberação do cobre dos alimentos. Uma vez que o conteúdo estomacal ácido chega no lúmen do intestino delgado, a disponibilidade de cobre é alterada, presumivelmente pela diminuição de cobre livre e consequente predomínio dos sais básicos de cobre ou hidróxido de cobre. Há evidências de que a fração de cobre ligada à bile não é absorvida durante sua passagem através do trato gastrintestinal (WAPNIR, 1998; WHO, 1998).

Macronutrientes e outros elementos minerais podem alterar significativamente a biodisponibilidade e os mecanismos de absorção do cobre. A TABELA 23 apresenta os principais macronutrientes e seus efeitos sobre a absorção gastrintestinal do cobre.

TABELA 23 – Principais modificadores da absorção intestinal de cobre

| Macronutriente/mineral | Efeito observado | |
|--|------------------|---------------------------|
| | Homem | Animais de experimentação |
| Fibras | | |
| ftato | - | ± |
| hemicelulose | ↓ | DN |
| resinas vegetais | - | DN |
| Carbohidratos | | |
| frutose | ↓ | ↓ |
| polímeros de glicose | DN | ↑ |
| Gorduras | | |
| triglicerídeos | - | - |
| ácidos graxos de cadeia longa | DN | ↓ |
| ácidos graxos de cadeia média | DN | - |
| Proteínas | | |
| dieta de elevado teor protéico | ↑ | ↑ |
| excesso de aminoácidos | ± | ↓ |
| Ácidos orgânicos | | |
| ácido ascórbico | ± | ↓ |
| aminoácidos polibásicos naturais | ↑ | DN |
| Cátions divalentes (Zn, Fe, Mo, Sn) | ↓ | ↓ |

NOTA – - = nenhum efeito; ± = efeito incerto ou variável; ↑ = absorção aumentada; ↓ = absorção diminuída; DN = dados não disponíveis.

FONTE – WAPNIR, 1998

O efeito das fibras vegetais na absorção do cobre é variada. O efeito negativo do ftato não é severo como o dos cátions divalentes zinco e cálcio. A desftinização pode alterar indiretamente a disponibilidade de cobre. Se ferro, zinco e outros cátions bivalentes que interagem com o cobre tornam-se mais disponíveis, a absorção intestinal de cobre pode ser parcialmente inibida. Embora haja evidência de que o cobre seja coprecipitado pelo ftato na presença de cálcio, foi demonstrado que o

conteúdo de nitrogênio amônico da luz intestinal pode solubilizar facilmente o cobre dos complexos de cobre, zinco e cálcio ftato (WAPNIR, 1998).

Em geral, quanto maior a ingestão de proteínas na dieta menor a probabilidade de deficiência de minerais essenciais. No entanto, a natureza da fonte de proteína e a concentração de fósforo consumida podem ser relevantes. Mulheres jovens, consumindo dietas contendo entre 25 e 46 g de proteína por dia, apresentam retenções de cobre semelhantes. A absorção de cobre é maior em dietas com baixo teor de fósforo e elevado teor de proteína. Ao contrário, um excesso de aminoácidos na dieta resulta em má absorção de cobre, uma vez que o metal se quebra a essas estruturas havendo redução de sua disponibilidade. A cisteína é um quelante eficaz de cobre, provavelmente pela redução da forma divalente de cobre à forma monovalente. No entanto, a sua inibição é pouco marcante, quando complexos altamente disponíveis de cobre (cobre-metionina e cobre-lisina) estão presentes na dieta. As proteínas de soja crua podem decrescer a disponibilidade de cobre e induzir a deficiência do metal em galinhas. Proteínas purificadas, utilizadas em fórmulas infantis, podem reduzir a disponibilidade de cobre em 90% (WAPNIR, 1998).

A absorção de cobre diminui com o uso de frutose na dieta; o efeito deste carboidrato parece ser espécie e sexo-dependente. A interação frutose-deficiência de cobre parece estar associada a alterações lipídicas e ao metabolismo energético. O uso deste carboidrato em alimentos e bebidas mostra a relevância deste achado. O efeito de carboidrato na absorção do cobre não é exclusivamente sistêmico. Polímeros de glicose, como os presentes no melado de milho, podem aumentar a absorção do metal, presumivelmente estimulando o transporte de água através da mucosa intestinal (WAPNIR, 1998).

O estado nutricional de cobre corrobora com o risco do desenvolvimento de doenças cardiovasculares, uma vez que a sua concentração endógena está associada ao metabolismo de colesterol (WAPNIR, 1998).

O ácido ascórbico também interfere na absorção de cobre, presumivelmente pela redução da forma bivalente a monovalente, menos biodisponível. Entretanto, a administração de ascorbato, durante o período de pós-absorção do cobre, eleva grandemente a utilização tissular do metal.

O ascorbato nos tecidos reage com a ceruloplasmina, facilitando a transferência do elemento através de certas membranas (WAPNIR, 1998).

A presença de outros ácidos orgânicos na dieta, como o cítrico, o lático e o málico, contribuem para a solubilização do metal e aumento de sua disponibilidade. O ácido cítrico, em particular, forma complexos estáveis com o cobre. Assim, não é surpresa que frutas, geralmente ricas nesses ácidos orgânicos, favoreçam a absorção do metal (WAPNIR, 1998).

O antagonismo entre cobre e zinco é conhecido há décadas; as concentrações séricas e hepáticas de cobre decrescem linearmente conforme o logaritmo da concentração de zinco na dieta aumenta. Se a ingestão de zinco aumenta de 5 para 20 mg/dia, o ingresso de cobre precisa ser 60% maior para manutenção do equilíbrio (BESHGETOOR, HAMBRIDGE, 1998; WAPNIR, 1998).

O ferro e o estanho também competem com o cobre no processo de absorção intestinal. Ambos elementos estão presentes na dieta em elevadas concentrações. A interação cobre-ferro é de particular interesse na gravidez, quando a mulher recebe suplementação de ferro e suas necessidades de cobre são mais elevadas. Nestas condições, o risco de deficiência de cobre, por interferência do ferro na sua absorção, se eleva (BESHGETOOR, HAMBRIDGE, 1998; WAPNIR, 1998).

O molibdênio, quando presente em altas concentrações no solo, promove deficiência de cobre em ovelhas. Recentemente, foi introduzido o complexo de tiomolibdato no tratamento inicial do mal de Wilson. Quando ingerido em alimentos, o tiomolibdato retira o cobre da dieta pela formação de molibdato de cobre, o qual não é absorvível (BESHGETOOR, HAMBRIDGE, 1998; WAPNIR, 1998).

A absorção de cobre pode ocorrer ainda pela inalação de poeiras, fumos, fumaças e neblinas. O tamanho da partícula é o principal fator condicionante da introdução do metal pela via pulmonar. Partículas de diâmetro menor que 1,0 μm chegam facilmente até os alvéolos, onde são absorvidas.

O uso tópico de compostos contendo cobre, no tratamento ou prevenção de infecções microbianas, pode aumentar a absorção do metal (WHO, 1998). Outros fatores iatrogênicos podem favorecer a perda de

cobre. Terapias prolongadas com corticóides interferem no metabolismo de cobre em prematuros e o uso de antiácidos contendo óxidos por período prolongado pode reduzir a disponibilidade do cobre proveniente da dieta por precipitar os sais cúpricos em pH alcalino (BESHGETOOR, HAMBRIDGE, 1998).

7.2 Distribuição

O cobre absorvido pela mucosa intestinal é transportado para o fígado, pela via porta, ligado principalmente à albumina. LINDER et al. (1998) consideram que a dose diária ingerida encontra-se entre 0,6 a 1,6 mg/dia, sendo cerca de 50% absorvidos. Entretanto, esta absorção ocorre no contexto de reabsorção do metal, a partir de fluidos secretados no trato digestivo, 3 a 5 vezes maior. Segundo os autores, provavelmente mais de 4,5 mg Cu são secretados no trato gastrintestinal todos os dias, sendo a maior parte reabsorvida. A TABELA 24 apresenta a concentração média de cobre nos fluidos gastrintestinais.

TABELA 24 – Concentração média de cobre nos fluidos gastrintestinais e secreção diária no homem

| Fluido | Concentração de cobre (mg/L) | Volume (ml/dia) | Total de cobre secretado (μg/dia) |
|--------------|------------------------------|-----------------|-----------------------------------|
| Salivar | 0,22 ± 0,08 | 1.500 | 330 |
| Gástrico | 0,39 | 2.500 | 975 |
| Biliar | 4,0 ± 1,9 | 625 | 2.500 |
| Pancreático | 0,34 -0,9 | 1.500 | 500-1.300 |
| Duodenal | 0,17 | 1.500 | 250 |
| Total | - | - | 4.500-5.300 |

FONTE – LINDER et al., 1998

O fígado é o principal órgão de distribuição dos mamíferos, sequestrando o cobre recém-absorvido e redirecionando-o por meio do sangue para os outros tecidos. No sangue, o cobre encontra-se distribuído entre os eritrócitos e plasma. No homem, 80 a 90% do cobre plasmático está firmemente ligado à ceruloplasmina enquanto o restante está ligado à albumina e outros aminoácidos (LINDER et al., 1998; TURNLUND, 1998; WHO, 1998). Nas intoxicações agudas por cobre, o excesso de cobre se liga preferentemente à albumina (BARCELOUX, 1999).

No fígado, o cobre é primariamente incorporado à fração solúvel, associando-se no citosol, a:

- substâncias endógenas de alto peso molecular não identificadas completamente,
- substâncias de peso molecular intermediário (30.000 kDa), provavelmente superóxido dismutase,
- substâncias de baixo peso molecular (10.000 kDa) compostas principalmente por metalotioneína.

Em galinhas e outros animais, o cobre hepático incorpora-se inicialmente a superóxido dismutase e a metalotioneína. A quantidade incorporada a cada um desses componentes varia com a quantidade de cobre absorvida e com a via de introdução.

O transporte do fígado para os tecidos periféricos – um dos tópicos mais discutidos na biotransformação do cobre – parece envolver ceruloplasmina, albumina, transcuproína ou aminoácidos. Não se pode afirmar, entretanto, que o transporte de cobre exija obrigatoriamente uma dessas proteínas. Tecidos periféricos humanos com baixo ou nenhum teor de ceruloplasmina não são deficientes em cobre (WHO, 1998).

A ceruloplasmina é sintetizada no fígado e rins, apresentando seis a oito átomos de Cu (II) fortemente ligados a ela. Além de transportar cobre, apresenta uma atividade ferro-oxidativa, facilitando a oxidação do Fe^{2+} a Fe^{3+} . Acredita-se que a ceruloplasmina se ligue a receptores de membrana nas células de outros tecidos, os quais induzem uma alteração conformacional na proteína promovendo a liberação dos átomos de cobre. Os níveis plasmáticos de ceruloplasmina são regulados pelo fígado.

Em condições normais, as concentrações mais elevadas de cobre são encontradas na bile, fígado, cérebro, coração e rins (BARCELOUX, 1999). Do total de cobre absorvido, cerca de 20% encontra-se no fígado – único local de armazenamento de onde o cobre pode ser mobilizado no caso de deficiência, 40% está presente nos músculos e cerca de 20% no cérebro. Os tecidos conectivos, sangue e rins apresentam, cada um deles, 8% da dose interna do metal (WHO, 1998). Os teores de cobre em indivíduo adulto normal encontram-se entre 18 e 45 mg Cu/g de peso seco (BARCELOUX, 1999).

Dietas deficientes em cobre diminuem a concentração de cobre hepático, de metalotioneína, e a atividade de cobre-zinco superóxido dismutase. A síntese de ceruloplasmina ativada pelo fígado é diminuída ou eliminada em animais deficientes e nos indivíduos que apresentam doença de Wilson (WHO, 1998).

O cobre e ceruloplasmina estão presentes no fluido amniótico. O transporte de cobre-ceruloplasmina via placenta é mediado por um carreador específico. Outros complexos ligados ao cobre, como albumina e histidina também contribuem para o suprimento de cobre fetal. No final da gestação, o feto acumula aproximadamente 15 mg de cobre, dos quais 9 mg encontram-se no fígado. O cérebro é o segundo local de acúmulo. Após o nascimento, as concentrações hepáticas de cobre diminuem durante os primeiros meses de vida, atingindo níveis comparáveis aos adultos aos seis meses de idade. A saturação da metalotioneína é elevada neste período, caindo rapidamente a seguir. A secreção biliar é extremamente baixa *in utero* e aumenta progressivamente no período pós-natal (LINDER et al., 1998; WHO, 1998).

A gravidez está associada a um aumento na retenção de cobre, provavelmente devido a decréscimo na excreção biliar induzido por alterações hormonais. As concentrações plasmáticas maternas de cobre na segunda metade da gravidez são cinco a sete vezes maiores do que os níveis do metal no sangue do cordão umbilical (WHO, 1998).

7.3 Excreção

A bile constitui a principal via de excreção do cobre hepático em mamíferos, representando o principal mecanismo de homeostase do organismo. Aproximadamente 80% do cobre que deixa o fígado é excretado via bile. A excreção urinária não é relevante, somente 30 a 60 µg por dia são eliminados por esta via por indivíduos adultos (TURNLUND, 1998; WHO, 1998). A meia vida biológica do cobre no sangue após a ingestão de 0,29 mg de ^{67}Cu variou entre 13-33 dias (BARCELOUX, 1999; LINDER et al., 1998; WHO, 1998). Em crianças, o tempo de retenção do cobre sanguíneo foi estimado em 2,3 dias (RAGHUNATH et al., 1997).

Estudos realizados com cobre marcado demonstraram que a fração do metal excretada pela bile corresponde à concentração presente

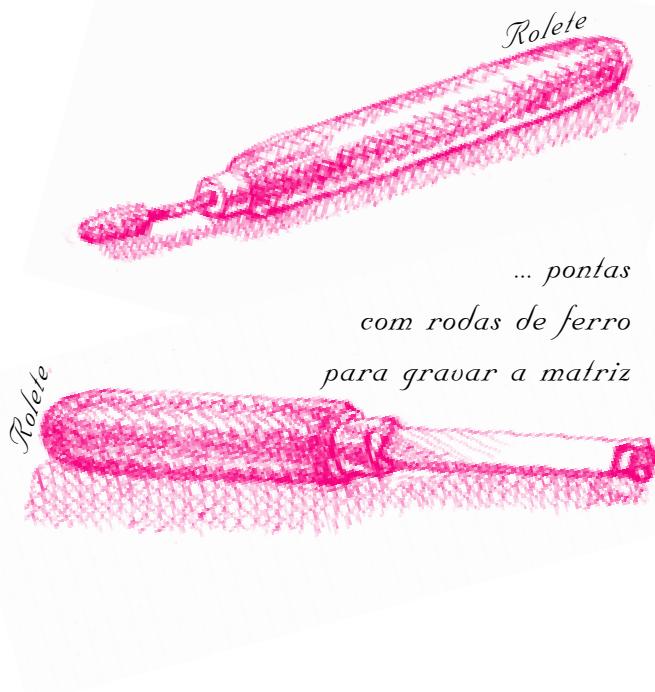
em compartimento hepático diferente daquela incorporada à ceruloplasmina. O cobre que é transportado à bile está associado à excreção de glutationa (WHO, 1998).

Em ovelhas, a excreção biliar não representa a principal via de eliminação. Esta excreção limitada é parcialmente responsável pela suscetibilidade da espécie à toxicidade do metal. Animais tolerantes ao cobre exibem excreção biliar elevada (WHO, 1998).

Algumas desordens genéticas estão associadas à deficiência no transporte hepatobiliar de cobre e ao acúmulo hepático do metal: Mal de Wilson (degeneração hepatolenticular), no homem, e toxicose por cobre, em cães terrier e ratos long-evans (WHO, 1998).

Concentrações mínimas de cobre são eliminadas no suor humano. Esta perda não é suficiente para provocar um distúrbio no equilíbrio normal de cobre (WHO, 1998).

O uso de agentes quelantes, como a d-penicilamina, favorece a excreção do metal. Este quelante é utilizado para a reduzir as concentrações tóxicas de cobre em pacientes com síndrome de Wilson.



8

Toxicodinâmica

8.1 Essencialidade

Até 1928 sabia-se que o cobre era constituinte da hemocianina – pigmento responsável pelo transporte de oxigênio em invertebrados. Após essa data, foi reconhecido como elemento essencial para os vertebrados, quando se demonstrou que a anemia de ratos alimentados somente com leite podia ser corrigida pela adição de cinzas de origem animal e vegetal que continham sulfeto de cobre (UAUY et al., 1998).

A essencialidade desse metal deve-se a sua incorporação a um grande número de enzimas e proteínas estruturais. O papel do cobre nas atividades enzimáticas de óxido/redução se deve à sua habilidade em funcionar como um elétron intermediário de transferência. Em alguns processos é requisitado como co-fator, em outros como componente alostérico, conferindo estrutura apropriada para a ação catalítica. É o principal componente do centro catalítico de diversas enzimas redox e sua presença é essencial para processos fisiológicos normais, como respiração celular, síntese de melanina, biossíntese de tecido conectivo, defesa contra radicais livres e metabolismo de ferro intracelular (TABELA 25).

TABELA 25 – Principais cuproenzimas com atividade oxidativa e redutora no homem

| Enzima | Função |
|--------------------------------|---|
| Citocromo-c oxidase | Transporte de elétron, oxidase terminal |
| Superóxido dismutase | Destrução do radical superóxido, dismutação |
| Catecol oxidase | Síntese de melanina |
| Lisil oxidase | Colágeno, elastina <i>cross-linking</i> |
| Ceruloplasmaina | Transporte de cobre, oxidação (ferroxidase) |
| Aminoxidases | Desaminação de aminas primárias |
| Dopamina- β -monoxígenas | Síntese de norepinefrina (conversão de dopamina em norepinefrina) |
| Peptidilglicina monoxigenase | α -amidação de neuropeptídeos |

FONTE – UAUY et al., 1998

Assim como outros metais, o cobre desempenha um papel importante na regulação da expressão gênica. Vários estudos demonstraram a existência de fatores de transcrição regulados pelo cobre. O mecanismo de regulação transcripcional se deve à ligação do cobre a promotores de metalotioneína, mais precisamente a elementos que respondem a metais (MRE), caracterizados por repetições dos pares de bases 13-15. Devido à disfunção nos fatores transcripcionais cobre-dependentes, efeitos relacionados à proliferação, crescimento e atividade metabólica são observados em fungos, na ausência de cobre. Há pouca informação, entretanto, concernente à regulação gênica em eucariotos (UAUY, 1998).

O cobre é essencial para a utilização de ferro na formação de hemoglobina e na maturação de neutrófilos (WHO, 1998). A deficiência de cobre em recém-nascidos pré-termos, especialmente os de baixo peso, é mais freqüente por apresentarem menor reserva de cobre dado o tamanho relativamente menor do fígado e a maior necessidade influenciada pela alta velocidade de crescimento quando comparados com os nascidos a termo.

As quantidades de cobre requeridas por uma criança variam de 0,1-0,15 mg Cu/kg de peso por dia; os adultos necessitam de 0,002-0,05 mg Cu/kg peso (1 a 3 mg/dia). Em geral, as quantidades de cobre absorvidas pelo trato gastrintestinal decrescem com o aumento da ingestão do metal (MILNE, 1998; WHO, 2000).

As concentrações séricas de cobre em indivíduos adultos variam de 800-1.200 $\mu\text{g/L}$. Os valores para as mulheres são 10% mais elevados. As concentrações de cobre sérico estão reduzidas na deficiência moderada e severa ao metal. Entretanto, este parâmetro (cobre sérico) não é um marcador sensível para detectar deficiência recente (WHO, 2000).

8.2 Bases bioquímicas da toxicidade do cobre

A necessidade de cobre nos vários órgãos ou sistemas do organismo é regulada por mecanismos de controle homeostáticos. A toxicidade do cobre ocorre quando tais mecanismos de controle dentro de um determinado compartimento são sobreacarregados e/ou quando os mecanismos de reparo celular estão deteriorados.

O excesso de cobre é sequestrado por moléculas de metalotioneínas ricas em cisteína, ftoquelatinas e sulfetos. O radical

sulfidrila da cisteína nos peptídeos e proteínas funciona como um ligante para os íons metálicos. As cisteínas das metalotioneínas correspondem a 20-30% dos aminoácidos e estão arranjadas em seqüências repetitivas. A glutationa também apresenta cisteína em sua sequência (DAMERON, HARRISON, 1998).

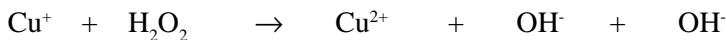
As metalotioneínas são encontradas em várias formas nas bactérias, fungos, plantas e animais. Nos mamíferos, a proteína apresenta 62 aminoácidos e se liga a átomos de Zn (II), Cd (I) e Cu (II). A síntese de metalotioneína é regulada transcripcionalmente através dos cinco elementos de regulação de metais (MREs). Estes MREs diferem com a espécie (DAMERON, HARRISON, 1998).

As bombas de ATPase, além de estarem envolvidas na movimentação e translocação de íons como H^+ , Na^+ , K^+ , Ca^{++} , também estão envolvidas com alguns íons metálicos, como o cobre. As bombas que translocam metais estão categorizadas como tipo P na família das ATPases. A letra P origina-se da fosforilação co-valente do resíduo de ácido aspártico, que é parte do ciclo de reação. A Menkes translocase ATPase está intimamente envolvida com a transferência, detoxificação e metabolismo de íons cobre. Defeitos neste tipo P de bomba levam a uma deficiência fatal de cobre chamada síndrome de Menkes. A composição e seqüência do ligante do metal na ATPase de Menkes difere da metalotioneína. Esta proteína, geralmente no estado inativo, na exposição ao cobre adota conformação quaternária, com formação de um *cluster* de cobre, permitindo o acesso ao sítio de fosforilação e iniciando a translocação do metal (DAMERON, HARRISON, 1998).

O cobre, quando em excesso, promove as seguintes reações adversas:

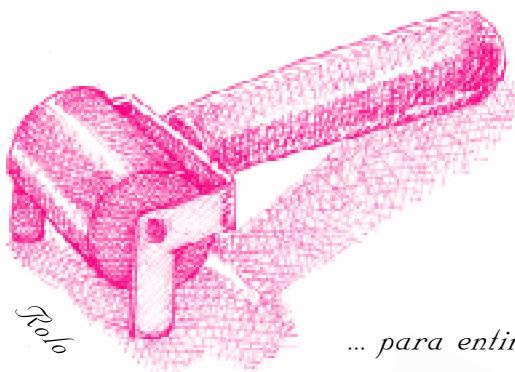
- deslocamento do metal de seus sítios de ligação resultando em alterações nas membranas, como despolarização e dano dos receptores ou moléculas transportadoras;
- ligação do cobre a macromoléculas, como DNA ou enzimas contendo grupamentos sulfidrilas, carboxilas ou imidazólicos, resultando em dano protéico, alterações oxidativas do DNA, consequentemente com alterações funcionais decorrentes do grande número de enzimas dependentes de cobre;

- dano celular devido a produção de oxirradicais pela reação de Fenton:

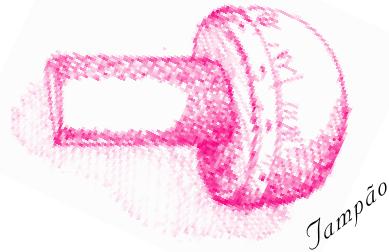


A produção excessiva de tais radicais iniciará a cascata de reações de oxirredução (estresse oxidativo) levando à perda da integridade celular. Este dano inclui aumento dos níveis de cálcio citosólico, depleção de ATP, oxidação do tiol, lipoperoxidação, dano de DNA e de organelas críticas como mitocôndria e lisossomos (WHO, 1998).

Alterações funcionais e estruturais do sistema imune e dos órgãos linfóides ocorrem durante a deficiência de cobre. Alterações na resposta dos anticorpos e na função e número dos linfócitos B foram demonstradas através de estudos com animais e com o homem (OMARA et al., 1998).



*... para entintar
a matriz*



9

Avaliação dos riscos à saúde humana e ao meio ambiente

Para elementos essenciais como o cobre há riscos associados ao ingresso corpóreo tanto de baixas como de concentrações elevadas do metal. A faixa de concentrações que preenchem os requisitos biológicos e previnem a toxicidade pode ser estreita. Assim, na avaliação do risco estes dois aspectos – essencialidade e toxicidade – devem ser considerados tanto para o homem como para outras espécies do meio ambiente (FIGURA 4).

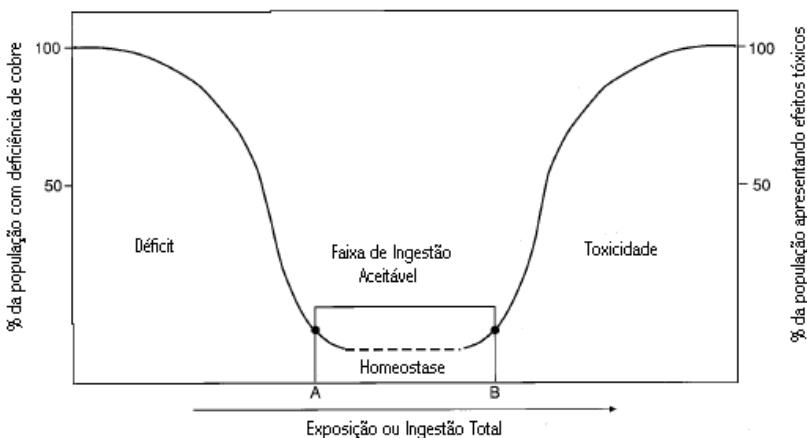


FIGURA 4 – Porcentagem da população sujeita ao déficit ou aos efeitos tóxicos de acordo com a exposição ou ingestão do metal essencial

FONTE – MOORE et al., 1997

Para adultos saudáveis e não ocupacionalmente expostos ao cobre, a principal via de introdução é a oral. A variação na quantidade ingerida por dia é decorrente de diferenças nos hábitos alimentares, nas práticas agrícolas e processamento dos alimentos. A água de beber é uma importante fonte de exposição ao cobre, especialmente se a residência

apresenta tubulação de cobre. Em residências onde a tubulação não é de cobre ou a água não apresenta corrosividade, a ingestão de cobre proveniente da água de beber raramente excede de 0,1 mg/dia. Estima-se que, nos Estados Unidos e Europa, a quantidade de cobre ingerida esteja 20% abaixo do recomendado. As demais vias de exposição (inalatória e dérmica) são insignificantes em comparação com a oral (WHO, 1998).

A exposição ocupacional a concentrações inferiores aos limites de exposição de 1 mg Cu/m³ leva a um ingresso de 8,5 mg Cu/dia, assumindo um volume respiratório de 10 m³ e distribuição uniforme das partículas de diversos tamanhos na atmosfera do ambiente de trabalho (WHO, 1998).

As concentrações de cobre no meio ambiente pode se elevar devido às atividades antropogênicas. As concentrações de cobre em águas doces varia entre 1,0 e 20 µg/L. Em mar aberto, as concentrações de cobre encontram-se entre 0,02-0,2 µg Cu/L, ainda que próximo às praias estas concentrações possam atingir 1,0 µg/L. O efeito tóxico do cobre na biota aquática é criticamente dependente de sua disponibilidade na água. A disponibilidade, como discutido no item 4.2, decresce com a complexação e adsorção do cobre à matéria orgânica, óxidos de ferro e manganês hidratados e é influenciada pelo pH e dureza da água. A TABELA 26 apresenta um resumo das diferentes respostas da biota aquática frente a várias concentrações de cobre em locais onde a biodisponibilidade do metal encontra-se entre moderada a elevada.

As concentrações de cobre na superfície dos solos variam de 03 a 250 mg/kg, sendo o tipo de solo o fator determinante da concentração do metal encontrada. Solos orgânicos, turfosos e argilosos apresentam as maiores concentrações e os solos arenosos, as menores. O uso de fertilizantes ou fungicidas, ou a deposição de partículas provenientes de fontes industriais, urbanas ou da atividade de mineração elevam consideravelmente a concentração de cobre no solo. Freqüentemente, o solo próximo a atividades de mineração e fundição de cobre apresenta concentrações que excedem de 1.000 mg Cu/kg (WHO, 1998).

Geralmente, a concentração de cobre na vegetação, especialmente nas folhas, reflete a concentração de cobre no solo. Esta relação é

dependente da disponibilidade de cobre e das necessidades fisiológicas de cada espécie. Em solos não contaminados as concentrações de cobre nas folhas variam de 6,1-25 mg/kg. Já em solos contaminados, as concentrações podem atingir 80 mg/kg e próximo a minas e fundições, 300 mg/kg. (WHO, 1998).

TABELA 26 – Respostas esperadas para várias faixas de concentrações de cobre na água

| Faixa de concentração de cobre dissolvido na água ($\mu\text{g/L}$) | Resposta observada |
|---|---|
| 1-10 | Efeitos significativos são esperados para diatomáceas e invertebrados sensíveis, notadamente <i>Cladocerans</i> . Os efeitos em peixes de água doce podem ser significativos quando o pH e dureza da água são baixos |
| 1-100 | Efeitos significativos são esperados para várias espécies de microalgas, algumas espécies de macroalgas, vários invertebrados, incluindo crustáceos, gastrópodes e ouriço do mar. Vários peixes podem apresentar efeitos subletais. |
| 100-1.000 | A maioria dos grupos taxonômicos de macroalgas e invertebrados será seriamente afetada. Estas concentrações correspondem aos níveis letais para a maioria das espécies de peixes |
| > 1.000 | Concentrações letais para a maioria dos organismos aquáticos tolerantes |

FONTE – WHO, 1998

Espécies como musgos, líquens e fungos podem apresentar concentrações mais elevadas de cobre do que plantas superiores. Em geral, as culturas são mais sensíveis do que a flora natural. Quando as concentrações de cobre no solo elevam-se a mais de 150 mg/kg, tanto as espécies nativas como as cultivadas apresentam efeitos crônicos. Concentrações de cobre de 500-10.000 mg/kg permitem o crescimento somente de espécies e linhagens tolerantes ao cobre (WHO, 1998).

... a gravura em metal
é utilizada para
registrar estudos
científicos,
desde o período
renascentista



Na técnica de
água-forte o
verniz protege
a matriz do
ácido

10

Metodologia analítica

A TABELA 27 apresenta os principais métodos de referência adotados para a análise de cobre em diferentes matrizes.

TABELA 27 – Principais métodos adotados para a análise de cobre em diferentes matrizes

| Matriz | Coleta e Preparação da amostra | Método | Limite de detecção | Precisão | Exatidão | Rec efic |
|-----------------------|---|--|--|--------------------------|--------------------------|-------------|
| Ar | -Coleta em filtro de celulose 0,8 µm, fluxo 1 a 3 L/min, volume mínimo 50 L; digestão ácida com HNO_3 e HCl | -EEA | -0,05 µg por amostra | -0,044 (fumos) | ± 11% | 89,5 |
| | -Coleta em filtro de celulose 0,8 µm, fluxo 1 a 4 L/min, volume mínimo 5 L; digestão ácida com HNO_3 e HClO_4 | -ICP-EEA | -1,0 µg por amostra e de 2,1 ng/mL (instrumento) | -0,051 (poeira) | Não estudado | 97,8 |
| Água | -Acidificar $\text{pH} < 2,0$ com HNO_3 -Filtrar e acidificar com HNO_3 -Filtrar e acidificar a amostra -Digestão ácida com HNO_3 , refluxo e diluição com água | -EEA -FG-EEA -ICP-EEA -ICP-MS | -20 µg/L -1 µg/L -3,6 µg/L -0,01 µg/L | -NR -NR -NR -NR | -NR -NR -NR -NR | -NR |
| Sedimento, solo, lodo | Digestão ácida com HNO_3 e H_2O_2 , refluxo com HCl | -EEA -ICP-EEA | 1,0 µg/g 0,20-0,50 µg/g | -NR -NR | -NR -NR | 87,4 |
| Urina | Extração com resina de poliditiocarbamato em $\text{pH} 2,0$; digestão ácida com HNO_3 e HClO_4 | -ICP-EEA | 0,1 µg por amostra | 0,042 | ± 8,2% | 100 |
| Sangue | -Digestão ácida com HNO_3 ; HClO_4 ; H_2SO_4 (3:1:1) | -ICP-EEA | 1 µg/100 g de sangue | 5,8% | ± 12,4% | 101 |
| Tecido | Digestão ácida com HNO_3 ; HClO_4 ; H_2SO_4 (3:1:1) | ICP-EEA | 0,2 µg/g de tecido | NR | NR | NR |

EEA = espectrofotometria de absorção atômica; EEA/FG = espectrofotometria de emissão atômica com forno de grafite, ICP = plasma indutivamente acoplado; ICP-MS = ICP acoplado à espectrometria de massa; NR = não relatado,
* USEPA, SW-846.

*... como técnica de
reprodução, a
gravura criou
novas possibilidades
de divulgação
e democratização
do conhecimento
nos séculos XV e XVI,
firmando-se
como arte nos
séculos seguintes...*



*Para
aquecer
a chapa
de cobre
e fixar
o breu*

11

Gestão de resíduos

As atividades de mineração, fundição e industriais geram resíduos de cobre na forma de material particulado ou solúvel liberados para a atmosfera ou para os efluentes industriais. O material particulado deve ser seqüestrado por filtros adequados antes de sua liberação para o meio ambiente, e os efluentes devem ser convenientemente tratados. Os resíduos sólidos de cobre podem ser armazenadas em contêineres lacrados e dispostos em aterro sanitário ou recuperados (HSDB, 2000).

Resíduos contendo formas solúveis de cobre podem ser concentrados pelo uso de técnicas eletrolíticas, resinas de troca iônica ácidas e osmose reversa para posterior encaminhamento para recuperação (HAZARTEXT, 2000).

Quando a recuperação não é exequível, a precipitação química é o tratamento de eleição. O cobre solúvel presente nos resíduos pode ser convertido à forma insolúvel pelo tratamento com hidróxidos, soda, sulfeto, boroidreto de sódio, carbonato de sódio ou co-precipitados com sulfato ferroso e com alúmen (CHEREMISINOFF, 1994; HAZARDTEXT, 2000), com formação de hidróxidos insolúveis ou sulfatos. Após a floculação e precipitação, o efluente é filtrado através de areia e através de carvão.

A adsorção do cobre metal ao carvão ativado, alumina e limalha de ferro também são processos eficientes de remoção. LAI et al. (1994) utilizaram areia revestida de óxido de ferro para remover cobre da água. Concentrações de 0,64 a 3,20 mg/L foram completamente removidas. A resina amberlite IRC-718 também foi utilizada na remoção do cobre de soluções aquosa, demonstrando uma eficiência de 81,6% quando aplicada uma única vez e de 90,2% quando a mesma quantidade foi utilizada em duas etapas consecutivas (LIN, 2000).

WASAY et al. (2001) compararam a eficácia da despoluição de solos contaminados com metais pela utilização de sais de ácidos orgânicos fracos (soluções de citratos, tartaratos e citrato-oxalacetato) e de quelantes, como ácido etilenodiaminotetracético (EDTA) e ácido

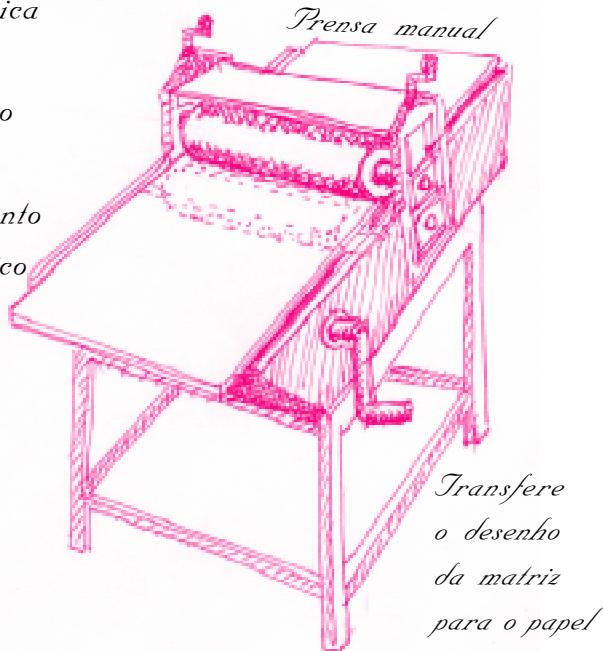
difenilenotriaminopentacético (DTPA). Para solos mistos argilo-arenosos a remoção com citrato e tartarato foi da ordem de 73 a 84% e com EDTA e DPTA, entre 85 a 98%. A eficiência dos quelantes é maior, mas extraem, simultaneamente, nutrientes e poluem o solo por não serem biodegradáveis e por permanecerem adsorvidos às partículas superficiais do solo. Os sais orgânicos também se adsorvem às partículas superficiais do solo, porém por melhorarem a estrutura do solo e ajudarem na formação de agregados aquosos estáveis, apresentam maior relação eficácia/benefício.

A rizofiltração – uso de raízes de plantas para absorver, concentrar e precipitar metais em efluentes poluídos – é uma tecnologia de despoluição emergente. As raízes de mostardas indianas (*Brassica juncea*), cultivadas por hidroponia, demonstraram reter o cobre a partir de soluções contaminadas. O coeficiente de bioacumulação do metal nesta espécie foi de 490. Com este tipo de cultivo, grandes quantidades de raízes destas plantas podem ser produzidas rápida e economicamente (DUSHENKOV, 1995).

Ecossistemas ribeirinhos também foram utilizados para remover metais pesados como cobre. Os metais na vegetação emergente são imobilizados nos sedimentos, mas podem ser remobilizados quando as condições ambientais se alterarem como aumento da acidez do meio ou redução nas tensões de oxigênio. Para maior eficiência de remoção, os poluentes devem passar pelas raízes da vegetação. Plantas aquáticas e ribeirinhas têm sido plantadas artificialmente para minimizar a poluição de metais pesados (DENNY et al., 1995).

A recuperação do metal é bastante interessante economicamente. Modificação do processo para segregação do efluente e redução do fluxo são partes integrantes do processo de recuperação.

*... um monograma
data do e gravado
na matriz identifica
o autor, porém
é o valor do traço
e do desenho
que revela o talento
e o domínio técnico
do artista.*



12

Conclusões e recomendações

Segundo a Organização Mundial da Saúde (WHO, 1998) o limite inferior da faixa aceitável de ingestão de cobre é de 20 µg Cu/kg por dia, considerando as necessidades do indivíduo adulto e as variações na absorção, retenção e armazenamento. Para crianças, este valor é de 50 µg Cu/kg. O limite superior da faixa aceitável de ingestão é incerto, entre 2 a 3 mg/kg por dia para os adultos. Esses valores foram baseados nos efeitos gastrintestinais provocados pela ingestão de água potável contaminada com cobre. A extrapolação das concentrações obtidas em animais de experimentação para o homem não é adequada no caso de elementos essenciais como o cobre.

A partir dos dados obtidos para o homem, pode-se afirmar que o risco à saúde decorrente da deficiência de cobre é superior ao decorrente da exposição excessiva. Recomenda-se, assim:

- estabelecer as diretrizes nacionais e internacionais para se evitar a deficiência de cobre, com particular atenção para a suplementação mineral de alimentos processados e interações nutricionais;
- monitorar as concentrações de cobre na água potável e alimentos;
- desenvolver um registro das patologias hepáticas em crianças que possam interferir na excreção do metal.

Outrossim, para garantir a sustentabilidade do meio ambiente, deve-se proceder ao tratamento dos efluentes contendo cobre, evitando-se a contaminação das águas naturais (concentrações superiores a 10 µg Cu/L), do solo e da vegetação. O procedimento adotado não deve determinar concentrações de cobre abaixo dos níveis exigidos por ser este metal um elemento essencial para a biota.

As determinações de cobre total geralmente superestimam sua disponibilidade no meio ambiente, especialmente no aquático. O cobre dissolvido é um melhor indicador do cobre disponível no meio aquático,

ainda que seja um indicador conservador da concentração do metal. A especiação química do metal é, talvez, a melhor alternativa para se estimar a fração disponível. A avaliação do risco ambiental associado ao uso e disposição do cobre envolve uma abordagem integrada, onde a toxicidade, destino, transporte, velocidade de dissolução e transformação, extensão da bioacumulação e níveis de referência (*background*) devem ser considerados.

A bioacumulação dos metais não segue as leis de partição que governam a acumulação de substâncias orgânicas apolares. Sabe-se que, conforme a concentração de cobre na água aumenta, o fator de bioacumulação decresce, e vice-versa. Devido ao equilíbrio entre toxicidade e essencialidade, a filosofia regulatória do cobre no ambiente deveria ser a proteção da biota contra seus efeitos adversos (MOORE et al., 1997).

Referências bibliográficas

ADACHI A.; OKIAYU, M.; KOBAYASHI, T. Metal levels in rain water from Kobe city in Japan. **Bull. Contam. Toxicol.**, n. 60, p. 892-897, 1998.

[ACGIH] AMERICAN CONFERENCE OF GOVERNMENTAL INDUSTRIAL HYGIENISTS. **1999 TLVs e BEIs**: limites de exposição (TLVs) para substâncias químicas e agentes físicos e índices biológicos de exposição (BEIs). Tradução: Associação Brasileira de Higienistas Ocupacionais. Campinas, 1999.

[ATSDR] AGENCY FOR TOXIC SUBSTANCES AND DISEASE REGISTRY. **Toxicological profile for copper**. Syracuse: US Department of Commerce, 1990.

AVELAR, W. P.; ROMA, F.; LONGO, L. L. Poluição por metais pesados na bacia do Sapucaí-mirim (nordeste do estado de São Paulo, Brasil), pela indústria do couro. **Arq. Biol. Tecnol.**, v. 40, n. 1, p. 205-212, 1997.

BAPTISTA NETO, J. A.; SMITH, B. J.; McALLISTER, J. J. Heavy metal concentrations in surface sediments in a nearshore environment, Jurujuba Sound, Southeast Brazil. **Environ. Poll.**, v. 109, p. 1-9, 2000.

BARCELOUX, D. G. Copper. **Clin. Toxicol.**, v. 37, n. 2, p. 217-230, 1999.

BEAUMONT, M. W.; BUTLER, P. J.; TAYLOR, E. W. Exposure of brown trout, *Salmo trutta*, to a sub-lethal concentration of copper in soft acidic water: effects upon muscle metabolism and membrane potential. **Aquatic Toxicol.**, v. 51, p. 259-272, 2000.

BERTI, W. R.; JACOBS, L. W. Heavy metals in the environment. Distribution of trace elements in soil from repeated sewage sludge applications. **J. Environ. Qual.**, v. 27, p. 1280-1286, 1998.

BESHGETOOR, D.; HAMBIDGE, M. Clinical conditions altering copper metabolism in humans. **Am. J. Clin. Nutr.**, v. 67S, p. 1017S-1021S, 1998.

BETTIOL, W.; CAMARGO, O. A (Eds). **Impacto ambiental do uso agrícola do lodo de esgoto**. Jaguariúna: EMBRAPA, 2000.

BLASCO, J.; ARIAS, A. M.; SÁENZ, V. Heavy metals in organisms of the river Guadalquivir estuary: possible incidence of the Aznalcóllar disaster. **Sci. Total Environ.**, v. 242, p. 249-259, 1999.

BRASIL. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Portaria nº 33, de 13 de janeiro de 1998. Dispõe sobre adoção de ingestão diária recomendada (IDR) de vitaminas, minerais e proteínas. **Diário Oficial da República Federativa do Brasil**, Brasília, DF, 16 jan. 1998. Seção I-E, p. 5.

_____. Conselho Nacional do Meio Ambiente. **Resolução CONAMA nº 20**: estabelece a classificação das águas e os níveis de qualidade exigidos. Disponível em: <<http://www.mma.gov/port/conama/res/res86/res2086.html>>. Acesso em: 10 mar. 2001.

_____. Normas regulamentadoras aprovadas pela Portaria nº 3214, de 8 de junho de 1978, atualizadas até 18 de julho de 1997. In: **Segurança e medicina do trabalho**. 38. ed. São Paulo: Atlas, 1997.

BREWER, G. J. Wilson disease and canine copper toxicosis. **Am. J. Clin. Nutr.**, v. 67S, p. 1087S-1090S, 1998.

BURGESS; W. A. **Identificação de possíveis riscos à saúde do trabalhador nos diversos processos industriais**. 2. ed. Belo Horizonte: Ergo, 1995.

BUSS, D. H.; ROSE, H. J. Dietary intake of nutrient trace elements. **Food Chem.**, v. 43, p. 209-212, 1992.

CAMPANELLA, L.; CONTO, M. E.; CUBADDA, F.; SUCAPANE, C. Trace metals in sea-grass, algae and molluscs from uncontaminated area in Mediterranean. **Environ. Poll.**, v. 111, p. 117-126, 2001.

CAURANT, F.; BUSTAMANTE, P.; BORDES, M.; MIRAMAND, P. Bioaccumulation of cadmium, copper and zinc in some tissues of three species of marine turtles stranded along french atlantic coasts. **Marine Poll. Bull.**, v. 38, n. 12, p. 1085-1091, 1999.

CENTRE CANADIEN D'HYGIENE ET DE SECURITÉ AU TRAVAIL. **Copper**. Ontário: International Occupational Safety and Health, 2001. CCINFOdisc CD-ROM.

CERCASOV, V.; PANTELICA, A.; SALAGEAN, M.; SCHREIBER, H. Comparative evaluation of some pollutants in the airborne particulate matter in

eastern and western Europe: two-city study, Bucharest-Stuttgart. **Environ. Poll.**, v. 101, p. 331-337, 1998.

CHEREMISINOFF, P. N. **Encyclopedia of environmental control technology**: pollution reduction and contaminant control. Houston: Gulf Publishing CO, 1995. v. 6.

[CHRIS] CHEMICAL HAZARD RESPONSE INFORMATION SYSTEM. Copper. In: TOMES CPS™ SYSTEM. **Toxicology, occupational medicine and environmental series**. Englewood: Micromedex, 2000. CD-ROM.

CHRISTOU, M. D. **Substances dangerous for the environment in the context of Council Directive 96/82/EC**: report by technical working group 7. Brussels: Major Accident Hazards Bureau/Joint Research Center/European Commission, 2000. Disponível em: <<http://mahbsrv.jrc.it/downloads-pdf/wg7-Final-Report-1.pdf>>. Acesso em: 20 mar. 2001.

CLAUSEN, C. A. Isolating metal-tolerance bacteria capable of removing copper, chromium and arsenic from treated wood. **Waste Manage Res.**, v. 18, p. 264-268, 2000.

CORDANO, A. Clinical manifestations of nutritional copper deficiency in infants and children. **Am. J. Clin. Nutr.**, v. 67S, p. 1021S-1026S, 1998.

DAMERON, C. T.; HARRISON, M. D. Mechanisms for protection against copper toxicity. **Am. J. Clin. Nutr.**, v. 67S, p. 1091S-1097S, 1998.

DENNY, P.; BAILEY, R.; TUKAHIRWA, E.; MAFABI, P. Heavy metal contamination of lake George (Uganda) and its wetlands. **Hydrobiologia**, v. 297, p. 229-239, 1995.

[DNPM] DEPARTAMENTO NACIONAL DE PRODUÇÃO MINERAL. **Informe mineral**. Brasília: Diretoria de Desenvolvimento e Economia Mineral e Divisão de Economia Mineral, 1999.

_____. **Cobre**. Disponível em: <<http://www.dnpm.gov.br/suma2000/COBRE.doc>>. Acesso em: 10 mar. 2001

DÖNMEZ, G.; AKSU, Z. The effect of copper (II) ions on the growth and bioaccumulation properties of some yeasts. **Process Bioch.**, v. 35, p. 135-142, 1999.

DUDKLA, S. MILLER, W. P. Accumulation of potentially elements in plants and their transfer to human food chain. **J. Environ. Sci. Health**, v. B34, n. 4, p. 681-708, 1999.

DUSHENKOV, V.; KUMAR, P. B. A. N.; MOTTO, H.; RASKIN, I. Rhizofiltration: the use of plants to remove heavy metals from aqueous streams. **Environ. Sci. Technol.**, v. 29, p. 1239-1245, 1995.

FITZGERALD, D. J. Safety guidelines for copper in water. **Am. J. Clin. Nutr.**, v. 67S, p. 1098S-1102S, 1998.

FOURTOUL, T. I.; OSORIO, L. S.; TOVAR, A. T.; SALAZAR, D.; CASTILLA, M. E.; OLAIZ-FERNÁNDEZ, G. Metals in lung tissue from autopsy cases in Mexico City residents: comparison of cases from 1950s and 1980s. **Environ. Health Perspect.**, v. 104, n. 6, p. 630-632, 1996.

FRIAS-ESPERICUETA, M. G.; OASUNA-LÓPEZ, J. I.; SANDOVAL-SALAZAR, G.; LÓPEZ-LÓPEZ, G. Distribution of trace metals in different tissues in the rock oyster *Crassostrea iridescens*: seasonal variation. **Bull. Environ. Contam. Toxicol.**, v. 63, p. 73-79, 1999.

GOODYEAR, K. L.; McNEILL, S. Bioaccumulation of heavy metals by aquatic macro-invertebrates of different feeding guilds: a review. **Sci. Total. Environ.**, v. 229, p. 1-19, 1999.

GRITSAN, N. P.; BABIY, A. Hazardous materials in the environment of Dnepropetrovsk region (Ukraine). **J. Haz. Mat.**, v. A76, p. 59-70, 2000.

GROBLER, D. G. Copper poisoning in wild ruminants in the Kruger National Park: geobotanical and environmental investigation. **Onderstepoort J. Vet. Res.**, v. 66, p. 81-93, 1999.

GROSSI, M. G. L. **Avaliação da qualidade dos produtos obtidos de usinas de compostagem brasileiras de lixo doméstico através de determinação de metais pesados e substâncias orgânicas tóxicas**. 1993. 222 f. Tese (Doutorado) - Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo.

GUNTHER, W.M.R. **Contaminação ambiental por disposição inadequada de resíduos industriais contendo metais pesados: estudo de caso**. 1998. Tese (Doutorado) - Faculdade de Saúde Pública, Universidade de São Paulo, São Paulo.

[HAZARDTEXT] HAZARD MANAGEMENT. Copper. In: TOMES CPS TM SYSTEM. **Toxicology, occupational medicine and environmental series**. Englewood: Micromedex, 2000. CD-ROM.

HEITZMANN Jr, J. F. **Alterações na composição do solo nas proximidades de depósitos de resíduos domésticos na bacia do rio Piracicaba, São Paulo, Brasil**.

São Paulo: Associação Brasileira de Geologia e Engenharia, 1999. (Síntese de tese n. 9).

HINGSTON, J. A.; COLLINS, C. D.; MURPHY, R. J.; LESTER, J. N. Leaching of chromated copper arsenate wood preservatives: a review. **Environ. Poll.**, n. 11, p. 53-60, 2001.

HOLSBECK, L.; SIEBERT, U.; JOIRIS, C. R. Heavy metals in dolphins stranded on the french atlantic coast. **Sci. Total Environ.**, n. 217, p. 241-249, 1998.

[HSDB] HAZARDOUS SUBSTANCE DATA BANK. Copper. In: TOMES CPS™ SYSTEM. **Toxicology, occupational medicine and environmental series**. Englewood: Micromedex, 2000. CD-ROM.

[IRIS] INTEGRATED RISK INFORMATION SYSTEM. Copper. In: TOMES CPS™ SYSTEM. **Toxicology, occupational medicine and environmental series**. Englewood: Micromedex, 2000. CD-ROM.

ISLAM, R.; LAHERMO, P.; SALMINEN, R.; ROJSTACZER, S.; PEURANIOEMI, V. Lake and reservoir water quality affected by metals leaching from tropical soils, Bangladesh. **Environ. Geol.**, v. 39, n. 10, p. 1083-1089, 2000.

JOHNSON M. A.; SMITH, M. M.; EDMONDS, J. T. Copper, iron, zinc and manganese in dietary supplements, infant formulas and ready-to-eat breakfast cereals. **Am. J. Clin. Nutr.**, v. 67S, p. 1035S-1040S, 1998.

JORDANOVA, A.; STREZOV, A.; AYRANOV, M.; PETKOV, N.; STOLOVA, T. Heavy metal assessment in algae, sediments and water from bulgarian black sea coast. **Wat. Sci. Tech.**, v. 39, n. 8, p. 207-212, 1999.

JORDÃO, C. P.; PEREIRA, J. L.; JHAM, G. N.; BELLATO, C. R. Distribution of heavy metals in environmental samples near smelters and mining areas in Brazil. **Environ. Technol.**, v. 20, p. 489-498, 1999.

KALAY, M.; AY, Ö.; CANLI, M. Heavy metal concentrations in fish tissues from the northeast Mediterranean sea. **Bull. Environ. Contam. Toxicol.**, v. 63, p. 673-681, 1999.

KEEN, C. L.; URIU-HARE, J. Y.; HAWK, S. N.; JANKOWSKI, M. A.; DASTON, G. P.; KWIK-URIBE, C. L.; RUCKER, R. B. Effect of copper deficiency on prenatal development and pregnancy outcome. **Am. J. Clin. Nutr.**, v. 67S, p. 1003S-1011S, 1998.

KURKJIAN, R. Metal contamination in the Republic of Armenia. **Environ. Manag.**, v. 2, n. 5, p. 477-483, 2000.

LAI, C. H.; LO, S. L.; LIN, C. F. Evaluating an iron-coated sand for removing copper from water. **Wat. Sci. Tech.**, v. 30, n. 9, p. 175-182, 1994.

LIANG, Y.; CHEUNG, R. Y. H.; WONG, M. H. Reclamation of wastewater for polyculture of freshwater fish: bioaccumulation of trace metals in fish. **Wat. Res.**, v. 33, n. 11, p. 2690-2700, 1999.

LIN, S. H.; SHU, L. L.; LEU, H. G. Removal of heavy metals from aqueous solution by chelating resin in multistage adsorption process. **J. Haz. Mat.**, v. B76, p. 139-153, 2000.

LINDER, M.; WOOTEN, L.; CERVEZA, P.; COTTON, S.; SHULZE, R.; LOMELI, N. Copper transport. **Am. J. Clin. Nutr.**, v. 67S, p. 965S-9701S, 1998.

LÓPEZ ALONSO, M.; BENEDITO, J. L.; MIRANDA, M.; CASTILLO, C.; HERNÁNDEZ, J.; SHORE, R. F. Arsenic, cadmium, lead, copper and zinc in cattle from Galicia, NW Spain. **Sci. Total Environ.**, v. 246, p. 237-248, 2000.

LU, X. Q.; HANNA, J. V.; JOHNSON, W. D. Source indicators of humic substances: an elemental composition, solid state ^{13}C CP/MAS NMR and Py-GC/MS study. **Appl. Geochem.**, v. 15, p. 1019-1033, 2000.

MACHADO, L. M.; BEBIANNO, M. J.; BOSKI, T.; MOURA, D. M. Trace metals on the Algarve coast, II: bioaccumulation in mussels *Mytilus galloprovincialis* (Lamarck, 1819). **Bol. Inst. Esp. Oceanogr.**, v. 15, n. 1-4, p. 465-471, 1999.

MALIK, A.; JAISWAL, R. Metal resistance in *Pseudomonas* strains isolated from solid treated with industrial wastewater. **World J. Microbiol. Biotechnol.**, v. 16, p. 177-182, 2000.

MANTELATTO, F. L. M.; AVELAR, W. E. P.; SILVA, D. M. L.; TOMAZELLI, A. C.; LOPEZ, J. L. C.; SHUHAMA, T. Heavy metals in the shrimp *Xiphopenaeus kroyeri* (Heller, 1862) (Crustacea, Penaeidae) from Ubatuba bay, São Paulo, Brazil. **Bull. Environ. Contam. Toxicol.**, v. 62, p. 152-159, 1999.

MARSH, G. M.; STONE, R. A.; ESMEN, N. A.; GULA, M. J.; GAUSE, C. K.; PETERSEN, N. J.; MEANEY, F. J.; RODNEY, S.; PRYBYLSKI, D. A case-control study of lung cancer mortality in four rural Arizona smelters towns. **Arch. Environ. Health**, v. 53, n. 1, p. 15-27, 1998.

McGEER, J.; SZEBEDINSKY, C.; McDONALD, D. G.; WOOD, C. M. Effects of chronic sub-lethal exposure to waterborne Cu, Cd or Zn in rainbow trout: tissue specific metal accumulation. **Aquatic Toxicol.**, v. 50, p. 245-256, 2000.

[MEDITEXT] MEDICAL MANAGEMENT. Copper. In: TOMES CPS™ SYSTEM. **Toxicology, occupational medicine and environmental series**. Englewood: Micromedex, 2000. CD-ROM.

MILNE, D. B. Copper intake and assessment of copper status. **Am. J. Clin. Nutr.**, v. 67S, p. 1041S-1045S, 1998.

MOLISANI, M. M.; SALOMÃO, M. S. M. B.; OVALLE, A. R. C.; REZENDE, C. E.; LACERDA, L. D.; CARVALHO, C. E. V. Heavy metals in sediments of lower Paraíba do Sul river and estuary, RJ, Brazil. **Bull. Environ. Contam. Toxicol.**, v. 63, p. 682-690, 1999.

MOORE, M. M. et al. **Copper**. South Australia: National Environmental Department, 1997. (National Environmental Health Monographs, Metal Series n. 3. Published by the National Environmental Health Forum).

NGUYEN, L. T. H.; JANSSEN, C. R.; VOLCKAERT, F. A. M. Susceptibility of embryonic and larval african catfish (*clarias gariepinus*) to toxicants. **Bull. Environ. Contam. Toxicol.**, v. 62, p. 230-237, 1999.

[NIOSH] NATIONAL INSTITUTE OF OCCUPATIONAL AND SAFETY HEALTH. **Manual of analytical methods**. 4th ed. Washington, 1994.

[OHM/TADS] OIL AND HAZARDOUS MATERIALS/TECHNICAL ASSISTANCE DATA SYSTEM. **Copper**. Englewood: Micromedex, 2000. CD-ROM.

OMARA, F. O.; BROUSSEAU, P.; BLAKLEY, B. R.; FOURNIER, M. Iron, zinc and copper. In: ZELIKOFF, J. T.; THOMAS, P. T. **Immunotoxicology of environmental and occupational metals**. London: Taylore Francis, 1998. p. 231-262.

OLSVIK, P. A.; GUNDERSEN, P.; ANDERSEN, R. A.; ZACHARIASSEN, K. E. Metal accumulation and metallothionein in two populations of brown trout, *Salmo trutta*, exposed to different natural water environments during a run-off episode. **Aquatic Toxicol.**, v. 50, p. 301-316, 2000.

PRADA, F.; MENDONÇA Jr., C. X.; CARCIOFI, A. C. Concentrações de cobre e molibdênio em algumas plantas forrageiras do estado do Mato Grosso do Sul. **Braz. J. Vet. Res. Anim. Sci.**, v. 35, p. 275-278, 1998.

QUEROL, X.; ALASTUEY, A.; LOPEZ-SOLER, A.; PLANAS, F.; MESAS, A.; ORTIZ, L.; BAYONNA, J. M.; ROSA, J. Physico-chemical characterization of atmospheric aerosols in a rural area affected by the Aznalcóllar toxic spill, south-west Spain during the soil reclamation activities. **Sci. Total. Environ.**, v. 242, p. 89-104, 1999.

RAGHUNATH, R.; TRIPATHI, R. M.; KHANDEKAR, R. N.; NAMBI, K. S. V. Retention times of Pb, Cd, Cu e Zn em children's blood. **Sci. Total Environ.**, v. 207, p. 133-139, 1997.

ASTRE, M. P.; REYES, P.; RAMOS, H.; ROMERO, R.; RIVERA, J. Heavy metal bioaccumulation in Puerto Rican blue crabs (*Callinectes* sp.). **Bull. Marine Science.**, v. 64, n. 2, p. 209-217, 1999.

SIERRA, J.; MONTSERRAT, G.; MARTÍ, E.; GARAU, M. A.; CRUAÑAS, R. Contamination levels in the soils affected by the flood from Aznalcóllar (Spain). **Soil Sediment Contam.**, v. 9, n. 4, p. 311-329, 2000.

SIGG, L.; KUHN, A.; XUE, H.; KIEFER, E.; KISTLER, D. Cycles of trace elements (copper and zinc) in a eutrophic lake: role of speciation and sedimentation. In: HUANG, C. P.; O'MELIA, C. R.; MORGAN, J. J. **Aquatic chemistry**: interfacial and interspecies processes. Washington: American Chemical Society, 1995.

SILVEIRA FILHO, N. C. **Cartografia geológica do Brasil**. Situação atual da cartografia geológica do Brasil. Bens materiais. Rio de Janeiro, 2000. Disponível em: <<http://www.geocities.com/Eureka/Boardroom/7474>>. Acesso em: 20 maio, 2001.

STEINNES, E., ALLEN, R. O., PETERSEN, H. M., RAMBAEK, J. P., VARSKOG, P. Evidence of large scale heavy-metal contamination of natural surface soils in Norway from long-range atmospheric transport. **Sci. Total Environ.**, v. 205, p. 255-266, 1997.

STRUM, W.; MORGAN, J. J. **Aquatic chemistry**: chemical equilibrium and rates in natural waters. 3. ed. New York: John Wiley and Sons, 1995.

SVOBODA, L.; ZIMMERMANNOVÁ, K., KALAC, P. Concentrations of mercury, cadmium, lead, and copper in fruiting bodies of edible mushrooms in an emission area of a copper smelter and a mercury smelter. **Sci. Total Environ.**, v. 246, p. 61-67, 2000.

SZEFER, P.; ROBICKI, J; FRELEK, K.; SKÓRA, K.; MALINGA, M. Bioaccumulation of selected trace elements in lung nemaodes, *Pseudalium inflexus*, of harbor porpoise (*Phocoena phocoena*) in polish zone of Baltic Sea. **Sci. Total Environ.**, n. 220, p. 19-24, 1998.

TEBALDI, L. H.; SILVA, J. F. C.; VASQUEZ, M.; THIEAUT, J. T. L. Composição mineral das pastagens das regiões norte e noroeste do estado do Rio de Janeiro. 2. manganês, ferro, zinco, cobre, cobalto, molibdênio e chumbo. **Rev. Bras. Zootec.**, v. 29, n. 2., p. 616-629, 2000.

TURNLUND, J. R. Human whole-body copper metabolism. **Am. J. Clin. Nutr.**, v. 67S, p. 960S-964S, 1998.

UAUY, R.; OLIVARES, M.; GONZALEZ, M. Essentiality of copper in humans. **Am. J. Clin. Nutr.**, v. 67S, p. 952S-959S, 1998.

[USEPA] UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. **Drinking water standards and health advisories**. Washington, 2000.

_____. **Tests methods for evaluating solid wastes**. Physical/chemical methods. SW- 846 on line. Washington, 1986. Disponível em: <<http://www.epa.gov/SW-846>>. Acesso em: 30 abr. 2001.

VASCONCELOS, M. T. S. D.; TAVARES, H. M. F. Atmospheric metal pollution (Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb and Zn) in Oporto city derived from results for low-volume aerosol samplers and for the moss *Sphagnum auriculatum* bioindicator. **Sci. Total. Environ.**, v. 21, p. 11-20, 1998.

WALLINDER, I. O.; VERBIEST, P.; HE, W.; LEYGRAF, C. Effects of exposure direction and inclination on the runoff rates of zinc and copper roofs. **Corrosion Sci.**, v. 42, p. 1471-1487, 2000.

WAPNIR, R. A. Copper absorption and bioavailability. **Am. J. Clin. Nutr.**, v. 67S, p. 1054S-1073S, 1998.

WARMAN, P. R.; COOPER, J. M. Fertilization of a mixed forage crop with fresh and composted chicken manure and NPK fertilizer: effects on soil and tissue Ca, Mg, S, B, Fe, Mn and Zn. **Canadian J. Soil Sci.**, v. 80, n. 2 (suppl.), p. 345-352, 2000.

WASAY, S. A; BARRINGTON, S.; TOKUNAGA, S. Organic acids for the in situ remediation of soils polluted by heavy metals: soil flushing in columns. **Water, Air, Soil, and Poll.**, v. 127, p. 301-314, 2001.

WENG, H.; CHEN, X. Impact of polluted canal water on adjacent soil and groundwater systems. **Environ. Geology**, v. 39, n. 28, p. 945-950, 2000.

[WHO] WORLD HEALTH ORGANIZATION. **Copper**. Geneva: WHO, 1998. (Environmental Health Criteria 200).

