

CUPRUL – UN METAL CU VALENȚE MULTIPLE

Gina SCĂEȚEANU¹, Maria PELE²

ginavasile2000@yahoo.com;

mpele50@yahoo.com

ABSTRACT: Copper was one of the first metals extracted and used by humans, which made it to represent a major contribution to progress of the society since ancient times. Copper compounds have found utility in various areas (agriculture, medicine, food, paintings, etc). Copper is encountered in the soil in various forms; its mobility is correlated with soil reaction, organic matter content, and texture. In plants, copper plays an important role in respiration, photosynthesis, lignification, growth and it is constituent of proteins and enzymes. It affects the balance of carbohydrates and proteins in plants, prevents aging and promotes the physiological vital activity of leaves. At animals, copper is a cofactor and activates a number of enzymes; is a dynamic mineral with anti-infectious, antiviral, anti-inflammatory properties.

KEYWORDS: copper, Bordeaux mixture, chelates, enzymes, Menkes disease, Wilson disease

Cuprul a fost printre primele metale extrase și utilizate de oameni, ceea ce a făcut ca acesta să prezinte o contribuție majoră la dezvoltarea societății încă din cele mai vechi timpuri. Cuprul poate forma aliaje (amestecuri cu alte metale), cele mai întâlnite și utilizate fiind bronzul (aliaj cupru-staniu) sau alama (aliaj cupru-zinc).

Era folosit ca material pentru monede, ornamente și unelte iar obținerea aliajului cupru-staniu a marcat începutul Epocii Bronzului.

Denumirea cuprului este de origine latină și vine de la numele insulei Cipru (*Cyprium*), insula care reprezenta principala sursă de cupru pentru Imperiul Roman. În antichitate, cuprul era considerat metalul zeiței Venus, zeița dragostei. De asemenea se credea că atrage

¹ Asistent universitar, doctor în chimie, Universitatea de Științe Agronomice și Medicină Veterinară, București; membru asociat al DIS/CRIFST al Academiei Române.

² Profesor universitar, doctor în chimie, Universitatea de Științe Agronomice și Medicină Veterinară, București; membru asociat al DIS/CRIFST al Academiei Române.

dragostea și protejează împotriva diavolului. În alchimie simbolul acestui metal era și simbolul planetei Venus.

Cuprul este un metal tranzițional care se găsește în sol, roci, râuri și în mare. Se prezintă atât în stare nativă (metal cărămiziu), dar și sub formă de combinații. Cele mai cunoscute combinații sunt *sulfurile* – calcozina (Cu_2S), calcopirita (CuFeS_2), covellit (CuS), stanit ($\text{Cu}_2\text{FeSnS}_4$), *sulfurile complexe* cu alte elemente – enargit (Cu_3AsS_4), burnonit (PbCuSbS_3), famatinit (Cu_3SbS_4), dar și *carbonații bazici* precum malachit ($\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$), azurit ($2\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$). În apa mării se găsește în cantități mici, de la 0,001 la 0,09 mg/L [1]. Dizolvat în apa potabilă, cuprul poate da o tentă albastră sau verde-albastră și imprimă acesteia un gust metalic, amar [2].

Cuprul formează compuși în care poate fi monovalent (Cu^+), divalent (Cu^{+2}) și mai rar, trivalent (Cu^{+3}). Combinațiile cuprului divalent sunt colorate, în cele mai multe cazuri, albastru sau verzui.

Cuprul nu reacționează cu apa, dar în contact cu aerul atmosferic și în timp, se acoperă cu un strat verzui cunoscut sub denumirea de cocleală (carbonat bazic de cupru). Acest fenomen poate fi observat la statuile din cupru și la clădirile acoperite cu tablă din cupru. Exemple în acest sens sunt statuia Libertății la a cărei construcție au fost folosite 61 tone de cupru sau acoperișul Mănăstirii Cașin din București.

Importanța cuprului și a compușilor acestuia

Cuprul metalic este maleabil, ductil și este un bun conducător de căldură și electricitate. Utilizările acestuia se bazează tocmai pe versatilitatea lui din acest punct de vedere. Astfel, este folosit la confecționarea cablurilor electrice, a țevilor, materialelor de construcții, a ustensilelor casnice, monedelor.

Aliajele cuprului cu diverse metale prezintă proprietăți îmbunătățite, precum duritate mai mare, rezistență ridicată la coroziune și la frecare, proprietăți elastice superioare.

Compușii cuprului sunt utilizați ca pesticide (sulfat de cupru pentahidratat – piatra vânătoare, acetoarseniat de cupru – verde de Paris, etc), pigmenți (Egyptian blue, albastru de Voroneț) [3], în litografie și pirotehnică (colorează flăcările artificiiilor în verde sau verde-albastru). Utilizările acestora se extind și în industria alimentară – agenți de colorare [4].

Sulfatul de cupru pentahidratat este utilizat ca inhibitor al dezvoltării algelor. În trecut era prescris ca antiemetic, dar pentru a evita eventualele afecte adverse s-a renunțat la această utilizare.

Compușii cuprului și-au găsit utilitatea în agricultură în anul 1761 când s-a descoperit că semințele de cereale umectate cu o soluție diluată de sulfat de cupru prezintă rezistență la atacul unor fungi. În anul 1880, cercetătorul Millardet încercând să găsească un tratament contra manei viței de vie din zona Bordeaux, Franța a descoperit că amestecul de sulfat de cupru și hidroxid de calciu în mediu apos dă rezultate foarte bune. Acest amestec a primit denumirea de zeamă bordeleză. Ionii de cupru acționează asupra enzimelor din sporii fungilor, prevenind astfel apariția bolii [5]. Ceva mai târziu a apărut și zeama de Burgundia obținută din sulfat de cupru și carbonat de sodiu.

În ultima vreme, combinațiile complexe ale cuprului prezintă un interes crescut deoarece pot fi utilizate în medicină la tratamentul cancerului [6–9], tratamentul artritei reumatoide [10], ca agenți antimicrobieni [11,12] sau ca adjuvanți în terapia bolii Alzheimer [13].

Cuprul în sol

Cantitatea de cupru din sol aflat în formă accesibilă pentru plante este corelată cu tipul solului, textura, reacția solului și conținutul de materie organică. Concentrații scăzute de cupru accesibil apar în cazul solurilor cu un conținut mare de materie organică. Cu cât pH-ul solului crește cu atât accesibilitatea cuprului pentru plante scade [14].

Spre deosebire de alte metale, cuprul este mai ușor adsorbit și în același timp este cel mai puternic reținut sub formă de complecși cu materia organică, ceea ce conduce la o mobilitate scăzută a acestuia în sol. S-a constatat că atunci când este aplicat la suprafața solului fără încorporare mecanică, se regăsește în stratul superficial timp îndelungat [15].

Solubilitatea speciilor anionice sau cationice care conțin cupru scade atunci când pH-ul solului este cuprins între 7 și 8. S-a constatat că produșii de hidroliză ai cuprului (CuOH^+ , $\text{Cu}_2(\text{OH})_2^{2+}$) sunt speciile predominante în soluția solului când pH-ul este sub 7. La valori ale pH-ului mai mari decât 8, speciile anionice hidroxilice ($\text{Cu}(\text{OH})_3^-$, $\text{Cu}(\text{OH})_4^{2-}$) sunt cele care apar în soluția solului. În cazul solurilor neutre sau alcaline, forma sub care se prezintă cuprul este CuCO_3 [16].

Rezervele de cupru total în orizontul superior al solurilor este cuprins între 3–42 mg/kg. Cel mai scăzut conținut apare în solurile cu textura grosieră iar cel mai ridicat în solurile cu textura fină. Conținuturi relativ ridicate apar în cazul lăcoviștilor sau a plantațiilor

pomi-viticole unde se efectuează frecvent tratamente fitosanitare cu soluții pe bază de cupru [17]. Astfel, studiile de specialitate au arătat că în cazul solurilor cultivate cu viță de vie conținutul de cupru total variază în limite foarte largi, după cum urmează: 30–250 mg/kg în sudul Franței [18], 400–500 mg/kg în Alsacia, Champagne și Burgundia [19,20], până la 800 mg/kg în Bordeaux [21], 2–375 mg/kg în Italia [22].

Legislația românească [23] prevede ca limită maximă admisă pentru conținutul de cupru total din sol o valoare de 20 mg/kg în timp ce limita de alertă pentru solurile agricole este 100 mg/kg și 250 mg/kg în cazul solurilor din zonele industrializate.

Analiza solurilor din mai mult de 25 de țări a indicat faptul că nivelul conținutului de cupru total variază între 2 și 300 mg/kg, cu o medie de 26 mg/kg [24].

Cuprul în plantă

Cuprul a fost identificat ca element nutritiv pentru plante în anul 1930 [25]. Rolul cuprului de element esențial pentru o dezvoltare corespunzătoare a plantelor derivă din faptul că are un rol important în respirație, fotosinteză, lignificare, creștere și este constituenț al proteinelor și enzimelor. Cele mai multe dintre acestea sunt implicate în procese de oxido-reducere datorită capacității cuprului de a-și modifica starea de oxidare. Dintre proteinele care conțin cupru, amintim: citocrom oxidaza, ascorbat oxidaza, fenolaza, xantin oxidaza, superoxid dismutaza, plastocianina, azurina [26].

Cuprul influențează echilibrul glucidic și proteic în plante, favorizând creșterea conținutului de glucide, lipide, proteine și vitamine. Împiedică procesul de îmbătrânire fiziologică și favorizează prelungirea activității vitale a frunzelor. Cuprul este asimilat de către plante sub formă de ioni divalenți sau sub formă de chelați și poate pătrunde în plantă atât pe cale radiculară cât și foliară [17].

În cazul unor concentrații scăzute de cupru accesibil, plantele manifestă simptome de deficiență, cele mai multe manifestându-se la nivelul frunzelor tinere și pe organele reproductive [27]. S-a constatat că pe frunze apar pete de culoare deschisă iar la cerealele păioase apar spice albe și seci. Tot la cereale, insuficiența cuprului provoacă întârzierea înfrățitului și micșorează rezistența la cădere [17].

În funcție de cerințele pentru cupru manifestate de plante, diversele specii vegetale pot fi clasificate după cum urmează:

– sensibile la insuficiența cuprului – orz, ovăz, grâu, spanac, morcovii, ceapa;

- moderat sensibile la insuficiența cuprului – sfecla, napii;
- tolerante la insuficiența cuprului: secara, cartofii, hrișca, tomatele, lucerna, trifoiul.

În mod normal, plantele conțin între 8 și 20 mg/kg cupru iar cele care manifestă carență conțin mai puțin de 6 mg/kg.

Morcovii și bulbi de ceapă în cazul unor carențe de cupru prezintă o pigmentare slabă [28].

Pentru corectarea carențelor se recomandă aplicarea îngrășămintelor care conțin cupru (sulfat de cupru, oxiclorigura de cupru, chelați), dar efectele acestora depind de condițiile de sol, de cultură, de dozele aplicate dar și de modul de aplicare a îngrășământului [17].

În cazul unui exces, cuprul poate deveni extrem de toxic, ceea ce se manifestă sub formă de cloroze, necroze, decolorări ale frunzelor. La nivel celular, toxicitatea poate fi consecința legării cuprului la grupările sulfhidrice ale proteinelor, inhibând activitatea enzimelor și proteinelor [27]. S-a constatat că la concentrații mai mari de 150 mg/kg cupru în frunzele mature este posibilă apariția simptomelor de toxicitate [28].

Plante sensibile față de excesul de cupru sunt trifoiul, lucerna, macul, cartoful, căpșunul [17].

Limita maximă admisă de cupru în produsele vegetale destinate consumului uman a fost stabilită la 5 mg/kg produs proaspăt prin Ordinul nr. 1/3 ianuarie 2002 [29].

Cuprul în organismul animal

Deși cuprul era cunoscut ca un constituent al țesuturilor animale de foarte multă vreme, rolul său de element esențial la nivelul organismului animal a fost recunoscut abia în anul 1928 când s-a descoperit că șoarecii sănătoși au nevoie atât de cupru cât și de fier pentru sinteza hemoglobinei [15].

La nivelul organismelor animale, cuprul este cofactor și activează o serie de enzime: citocrom c oxidază, superoxid dismutază, ceruloplasmin, dopamin- β -hidroxilază, lisil-oxidază, tirozinază [30].

Cuprul este un mineral dinamic, antiinfecțios, antiviral, antiinflamator. Organismul îl mobilizează în cazuri de agresiuni microbiene în infecții [31].

Organismul uman adult conține aproximativ 75 mg de cupru [32]. Concentrațiile cele mai mari se găsesc în ficat, creier, inimă, rinichi și păr iar cele mai mici în oase, mușchi, glande endocrine. Principalul depozit de cupru din organism se găsește în ficat.

Surse alimentare de cupru sunt reprezentate de moluște, crustacee, nuci, cereale, ficat, rinichi. În general, alimentația obișnuită

asigură nevoile biologice ale organismului. Necesarul zilnic de cupru al unui adult este de 2 mg iar al unui sugar de 5 mg. În cazul celui din urmă, trebuie menționat că laptele este sărac în cupru și alimentația exclusiv lactată poate conduce la anemie [31].

Cuprul este absorbit în principal în mediul acid din stomac și în intestinul subțire cel mai probabil sub formă de combinații complexe cu aminoacizi. Din totalul de cupru adus în organism prin alimentație este absorbit 25–60%. S-a constatat că prezența zincului inhibă reținerea cuprului. Administrarea îndelungată a suplimentelor pe bază de zinc conduc în timp la carența de cupru. Același lucru se întâmplă și la administrarea vitaminei C care favorizează în schimb, reținerea fierului [15].

Conținutul de cupru al unor produse alimentare [32]

Produse alimentare	Cupru (mg/100g)
ficat de vită (fript)	4,5
ficat de miel (fript)	9,8
nuci	1,8
semințe de floarea-soarelui	1,8
migdale	0,9
germeni de grâu	0,8
fasole	0,2
mazăre	0,2
spanac	0,1
avocado	0,3
banana	0,1

Deficitul de cupru în organism

Deficitul de cupru nu apare decât extrem de rar și nu a fost semnalat la persoane care au o dietă echilibrată din punct de vedere nutrițional. Apare cu precădere la prematuri și sugari. Consumul de alcool poate amplifica deficitul de cupru.

Carența se manifestă prin anemie, decolorarea părului și a pielii, demineralizare osoasă, fracturi spontane, degenerare cerebrală.

Sindromul Menkes este o afecțiune care apare din cauza unor mutații genetice și se bazează pe un defect de transport intracelular al cuprului rezultând un deficit de cupru. Frecvența cu care apare este de 1/300000 de nou-născuți vii. Sindromul Menkes se manifestă prin retard de creștere intrauterină, copiii au păr rar și depigmentat

iar fața are aspect buclat. Nu există un tratament consacrat, însă se recomandă suplimente pe bază de cupru și histidină [33].

Excesul de cupru în organism

Toxicitatea cuprului determinată prin aport alimentar, este considerată imposibilă, dar ea apare în urma consumului de apă cu concentrații crescute de cupru sau la cei cu expunere profesională.

Boala Wilson este o afecțiune ereditară care cauzează acumularea excesivă de cupru în organism (ficat, rinichi, creier, ochi) și se manifestă prin tremurături, contracturi musculare, afectarea raționamentului și a memoriei, semne oculare (inel pigmentar brun-verzui la marginea corneei – inel Kayser-Fleischer), disfuncție renală, ciroză hepatică. Boala afectează aproximativ 1 din 30.000 persoane și în jur de 1 din 90 persoane este purtătoare a genei bolii Wilson. Dacă nu este descoperită la timp, boala este fatală. Tratamentul bolii constă în administrare agenți chelatori (dimercaptopropanol, D-penicilamina) asociați cu vitamina B6 sau administrare de zinc a cărui prezență reduce absorbția cuprului [34,35].

Bibliografie

- [1] Negulescu, Gh. P., *Chimia mediului*, București, Ed.Printech, 2010.
- [2] Background document for development of WHO Guidelines for Drinking/water Quality, WHO/SDE/03.04/88, „Copper in drinking water”.
- [3] Gilbert, B., Denoël, S., Weber, G., Allart, D., „Analysis of green copper pigments in illuminated manuscripts by micro-Raman spectroscopy”, în *Analyst*, 2003, 128, pp. 1213–1217.
- [4] Tumolo, T., Lanfer-Marquez, U.M., „Copper Chlorophyllin: a food colorant with bioactive properties?”, în *Food Research International*, 2012, 46(2), pp. 451–459.
- [5] EFSA Scientific Report, Conclusion On Pesticide Peer Review, 2008, 187, pp. 1–101.
- [6] Ruiz-Azuara, L., Bravo-Gomez, M., „Copper compounds in cancer chemotherapy”, în *Current medicinal chemistry*, 2010, 17(31), pp. 3606–3615.
- [7] Iakovidis, I., Delimaris, I., Piperakis, S. M., „Copper and its complexes in medicine: a biochemical approach”, în *Molecular Biology International*, 2011, doi:10.4061/2011/594529.
- [8] Jevtovic, V., Ivkovic, S., Kaisarevic, S., Kovacevik, R., „Anticancer activity of new copper (II) complexes incorporating a pyridoxal-semicarbazone ligand”, în *Contemporary materials I*, 2010, 2, pp. 133–137.
- [9] Singh, A. P., Kausnik, N.K., Verma, A. K., Gupta, R., „Synthesis, structure and anticancer activity of copper (II) complexes of N-benzyl-2-(diethylamino)acetamide and 2-(diethylamino)-N-phenylethylacetamide”, în *Indian Journal of Chemistry*, 2011, 20A, pp. 474–483.

- [10] Odisitse, S., Jackson, G. E., „In vitro and in vivo studies of N,N'-bis[2(2-pyridil)-methyl]pyridine-2, 6-dicarboxamide-copper (II) and rheumatoid arthritis”, in *Polyhedron*, 2008, 27, pp. 453–464.
- [11] Chandraleka, S., Ramya, K., Chandramohan, G., Dhanasekaran, D., Priyadharshini, A., Panneerselvan, A., „Antimicrobial mechanism of copper (II) 1,10-phenanthroline and 2,2'-bipyridyl complex on bacterial and fungal pathogens”, în *Journal of Saudi Chemical Society*, DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jscs.2011.11.020>.
- [12] Valent, A., Melnik, M., Hudecova, D., Dudova, B., Kivekas, R., Sundberg, R.M., „Copper(II) salicylideneglycinate complexes as potential antimicrobial agents”, în *Inorganica Chimica Acta* 2002, 340, pp. 15–20.
- [13] Paterson, B.M., Donnelly, P.S., „Copper complexes of bis(thiosemicarbazones): from chemotherapeutics to diagnostic and therapeutic radiopharmaceuticals”, în *Chem. Soc. Rev.*, 2011, 40(5), pp. 3005–3018.
- [14] Rehm, G., Schmitt, M., „Copper for crop production”, University of Minnesota, <http://www.extension.umn.edu/distribution/cropsystems/DC6790.html>.
- [15] Shorrocks, V. M., Alloway, B. J., „Copper in plant, animal and human nutrition”, Copper Development Association, 1988.
- [16] Hooda, P.S., „Trace elements in soils”, John Wiley&Sons Ltd., 2012.
- [17] Lixandru, Gh. și colab., „Agrochimie”, București, Editura Didactică și Pedagogică, 1990.
- [18] Brun, L. A., Maillet, J., Richarte, J., Hermann, P., Remy, J. C., „Evaluations of copper bioavailability to plants in copper-contaminated vineyard soils”, în *Environ. Pollut.* 1998, 102, pp. 151–161.
- [19] Drouineau, G., Mazoyer, R., „Contribution à l'étude de la toxicité du cuivre dans les sols”, în *Annales Agronomique*, 1962, 13, pp. 31–53.
- [20] Flores-Velez, R. M., Ducaroir, L.M., Jaunet, A. M., Robert, M., „Study of the distribution of copper in an acid sandy vineyard soil by three different methods”, în *European Journal of Soil Science*, 1996, 47, pp. 523–532.
- [21] Delas, J., „La toxicité du cuivre accumule dans les sols”, în *Agrochimica*, 1963, 7, pp. 258–288.
- [22] Fregoni, M., Corallo, G., „Copper in Italian vineyards”, în *Vignevini*, 2001, 5, pp. 35–43.
- [23] Ordin nr. 756/1997 pentru aprobarea Reglementării privind evaluarea poluării mediului.
- [24] Ure, A. M., Berrow, M. L., „Environmental Chemistry”, Royal Society of Chemistry, London, 1982, 2, pp. 94–204.
- [25] Baker, A. V., Pilbeam, D. J., „Handbook of plant nutrition”, Taylor and Francis Group, Boca Raton, 2007.
- [26] Shorrocks, V. M., Alloway, B. J., „Copper in plant, animal and human nutrition”, Copper Development Association, 1988.
- [27] Yruela, I., „Copper in plants”, în *Braz. J. Plant Physiol.*, 2005, 17(1), pp. 145–156.
- [28] Vitosh, M. L., Warncke, D. D., Lucas, R.E., „Secondary and micronutrients for vegetables and field crops”, Michigan State University Extension, 1994.
- [29] Ordin nr. 1 din 3 ianuarie 2002 privind condițiile de securitate și calitate pentru legume și fructe proaspete destinate consumului uman.
- [30] Watts, D. L., „The nutritional relationships of copper”, în *Journal of Orthomolecular Medicine*, 1989, 4(2), pp. 99–108.
- [31] Valnet, J., *Tratamentul bolilor prin legume, fructe și cereale*, București, Ed. Ceres, 1987.
- [32] Yeung, D. L., Laquatra, I., *Heinz Handbook of Nutrition*, Ninth Edition, 2003.

- [33] Turner, Z., Moller, L., „Menkes disease”, în *European Journal of Human Genetics*, 2012, 18, pp. 511–518.
- [34] Roberts, E. A., Schilsky, M. L., „Diagnosis and treatment of Wilson disease: an update”, în *Hepatology*, 2008, pp. 2089–2111.
- [35] Ferenci, P., Czlonkowska, A., Stremmel, W., Houwen, R., Rosenberg, W., Schilsky, M., „EASL Clinical Practice Guidelines: Wilson’s disease”, în *Journal of Hepatology* 2012, 56, pp. 671–685.