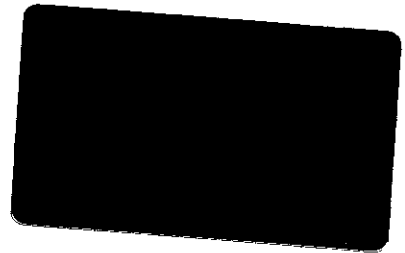


UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

UNICAMP

INSTITUTO DE QUÍMICA



**Adsorção de cobre e chumbo em material particulado: efeito da
matéria orgânica dissolvida**

SA

VERA REGINA MACHADO BRUNO

Orientador: Prof. Dr. Wilson de Figueiredo Jardim

Tese de Doutorado

Dezembro de 2000

I



UNIDADE	I. Q.
N.º CHAMADA:	UNICAMP
	B836e
V.	Ex.
TOMBO DC	46516
PROC.	16-392/01
C	☐
D	☒
PREÇO	R\$ 11,00
DATA	18/09/01
N.º CPD	

CM00158524-B

**FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DO INSTITUTO DE QUÍMICA
UNICAMP**

B836e

Bruno, Vera Regina Machado

Especiação de cobre e chumbo em águas naturais: efeito do material particulado e da matéria orgânica dissolvida / Vera Regina Machado Bruno. -- Campinas, SP: [s.n], 2000.

Orientador: Wilson de Figueiredo Jardim.

Tese (doutorado) – Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química.

1. Húmico. 2. Adsorção. 3. Complexação.
I. Jardim, Wilson de Figueiredo. II. Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química. III. Título.

SALMO 102(Heb. 103) 1 *Salmo de Davi.*

- Bendize, ó minha alma, o Senhor,
e tudo o que existe em mim bendiga o seu santo nome.
- 2 Bendize, ó minha alma, o Senhor,
e jamais te esqueças de todos o seus benefícios.
- 3 É ele quem perdoa as tuas faltas,
e sara as tuas enfermidades.
- 4 É ele quem salva tua vida da morte,
e te coroa de bondade e de misericórdia.
- 5 É ele quem cumula de benefícios a tua vida,
e renova a tua juventude como a da água.
- 6 O Senhor faz justiça,
dá o direito aos oprimidos.
- 7 Revelou seus caminhos a Moisés,
e suas obras aos filhos de Israel.
- 8 O Senhor é bom e misericordioso,
lento para a cólera e cheio de clemência.
- 9 Ele não está sempre a repreender,
nem eterno é o seu ressentimento.
- 10 Não nos trata segundo os nossos pecados,
nem nos castiga em proporção de nossas faltas,
- 11 porque tanto os céus distam da terra
quanto sua misericórdia é grande para os que o temem:
- 12 tanto o oriente dista do ocidente
quanto ele afasta de nós nossos pecados.
- 13 Como um pai tem piedade de seus filhos,
assim o Senhor tem compaixão dos que o temem,
- 14 porque ele sabe de que é que somos feitos,
e não se esquece de que somos pó.
- 15 Os dias do homem são semelhantes à erva:
ele floresce como a flor dos campos.
- 16 Apenas sopra o vento, já não existe,
e nem se conhece mais o seu lugar.
- 17 É eterna, porém, a misericórdia do Senhor para com os que o temem.
E sua justiça se estende aos filhos de seus filhos,
- 18 sobre os que guardam a sua aliança,
e, lembrando, cumprem seus mandamentos.
- 19 Nos céus estabeleceu o Senhor o seu trono,
e o seu império se estende sobre o universo.
- 20 Bendize o Senhor todos os seus anjos,
valentes heróis que cumpriam suas ordens,
sempre dóceis à sua palavra.
- 21 Bendize o Senhor todos os seus exércitos,
ministros que executam sua vontade.
- 22 Bendize o Senhor todas as suas obras,
em todos os lugares onde ele domina.
Bendize, ó minha alma, o Senhor.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus, Pai, ao Filho, Jesus Cristo e ao Espírito Santo, por esta Tese.

Agradeço também a Maria Santíssima, Mãe de Deus e Nossa.

A Fran, meu esposo, minhas filhas Augusta e Regininha; minha mãe Odi e ao meu pai Orlando (in memoriam); minha irmã Regina e meu cunhado Harley. Minha sogra Ana e minhas cunhadas Regina, Ana Olivia e Maria Inês.

Aos colegas professores e funcionários do Instituto de Química - UFBA, especialmente, os do Departamento de Química Analítica, de modo particular, à Prof. Maria Helena Melo, minha procuradora durante o período de afastamento.

Ao Prof. Wilson Jardim, pela atenção e orientação.

Ao Prof. Nivaldo Baccan, Prof. Solange Cadore, Aparecida P. dos Anjos (Cida) e o técnico Paulo, pelas análises no absorção atômica; IQ-UNICAMP. Também, aos demais técnicos de outros laboratórios e alunos de pós-graduação, que tanto me emprestaram equipamentos, como fizeram as análises necessárias para este trabalho.

Aos colegas do Laboratório de Química Ambiental e dos demais laboratórios do Bloco I, e também aos professores do Instituto de Química da UNICAMP, de modo especial, Martha, Soraya, Cristina, Pedrão; e ainda, Edgard, Marquinho, Tuca, Rosana, Raquel, Sonia.

À Marcelo Carvalho pela ajuda na parte de tratamento de dados dos coeficientes de partição.

Aos muitíssimos amigos Sandra Gomes, Maria Macedo, Nívea Coelho, Anselmo Elcana e Marcelo.

Aos profissionais da saúde do Hospital das Clínicas e Ambulatórios da UNICAMP, principalmente, o Hemocentro, pela atenção e carinho com que fui assistida, por um período de tratamento de saúde, de modo especial ao Dr. Brenelli.

Aos senhores do grupo de Oração da Legião de Maria, da Igreja Santa Isabel de Barão Geraldo e ao grupo do bairro, onde morei, Vila São João, Campinas-SP; também, Sr. Albino e D. Emilia.

À CAPES-PICD pela bolsa de estudos concedida durante o desenvolvimento da tese.

À UFBA - Salvador - BA, Instituição pública e gratuita, que me concedeu o afastamento para a capacitação docente.

ADSORÇÃO DE COBRE E CHUMBO EM MATERIAL PARTICULADO: EFEITO DA MATÉRIA ORGÂNICA DISSOLVIDA

Autor: Vera Regina Machado Bruno

Orientador: Prof. Dr. Wilson de Figueiredo Jardim

Instituto de Química - Universidade Estadual de Campinas

Caixa Postal 6154 CEP 13083-970 Campinas - SP

RESUMO

Foram investigadas as interações de Cu^{2+} e Pb^{2+} em amostras de suspensões contendo sedimento como material particulado (MP), na ausência e na presença de substância húmica, como matéria orgânica dissolvida (MOD), onde foram variadas as concentrações dos metais, a força iônica e o pH, em dois valores de quantidades de MP; com tempo de equilíbrio de 24 h, à temperatura ambiente. Por tratamento dos dados das titulações ácido-base das suspensões do MP, obtiveram-se os seguintes parâmetros superficiais (em três valores de I): $\text{pK}_{a1}^{\text{int}} = 5,34$; $\text{pK}_{a2}^{\text{int}} = 7,22$; $N_s = 2,42 \times 10^{-5}$ mol de sítios. m^{-2} e $\text{pH}_{\text{zpc}} = 6,30$. Foram observados aumentos nas concentrações de metais dissolvidos, nas suspensões contendo MOD. O modelo de isoterma de adsorção de Langmuir foi empregado para estimar os parâmetros K_L e $q_{\text{máx}}$. Pb^{2+} apresentou maior afinidade pelo MP do que Cu^{2+} . Verificou-se o “efeito de concentração de sólidos”. A maioria das amostras indicou diminuição na quantidade de metal adsorvido, quando foi aumentada a força iônica do meio (0,001; 0,01 e 0,1 mol.L^{-1} de NaNO_3) ocorrendo, também, o mesmo com os valores de COD. No estudo da variação do pH (faixa de 3,0 a 10), aumentou a adsorção de metais, com o crescimento do mesmo. Os valores de K_d foram muito maiores, na faixa de pH alcalino e na ausência de MOD. Foi aplicado o modelo de complexação na superfície, com base na teoria da dupla camada elétrica, do tipo modelo de camada de difusão (DLM), onde foram determinadas as constantes de complexação na superfície. Este modelo mostrou que espécies de metais ligados fracamente à superfície são dominantes na faixa de pH de neutro a alcalino.

ADSORPTION OF COPPER AND LEAD IN PARTICULATE MATERIAL: DISSOLVED ORGANIC MATTER EFFECT

Author: Vera Regina Machado Bruno

Supervisor: Wilson de Figueiredo Jardim

SUMMARY

The interactions of copper (II) and lead (II) were investigated on suspended particles (lake sediment) in the absence and presence of humic acid as dissolved organic matter (DOM), where the metal and particulate concentrations, ionic strength, and pH were varied. The reaction time was 24 h at room temperature. The surface site density (N_s) and surface acidity constants (pK_{a1}^{int} , pK_{a2}^{int}) were estimated by calculating the potentiometric titration data conducted in three ionic strength values. The presence of DOM increased the dissolved metal concentrations. The model of Langmuir's adsorption isotherm was utilized to treat the data, K_L and q_{max} parameters were estimated. The ion Pb^{2+} showed higher affinity than Cu^{2+} to the solid surface. The "particle concentration effect" has been observed. Increasing ionic strength leads to a decreasing metal adsorption to most of the the suspensions and dissolved organic carbon (DOC) values too. Adsorption increased with increasing pH. K_d values were higher at alkaline pH range and in the absence of DOM. The diffuse layer-surface complexation model (DLM) was used to describe pH-adsorption edges. The adsorption constants were determined by DLM. Metal species weakly adsorbed at pH from neutral to alkaline were dominant.

CURRICULUM VITAE

1. Dados Pessoais

- Nome: VERA REGINA MACHADO BRUNO
- Naturalidade: Volta Redonda - RJ
- Data do Nascimento: 15/01/1949
- Carteira de Identidade N° 1.829.280 SSP-BA
- CPF: 380.490.077/15
- Título de Eleitor: 6823105/40, Zona 002, Seção 0159 Salvador-BA
- Endereço: Rua Érico Veríssimo, 340 apt. 102 Itaigara 41815-340 Salvador-BA
- Telefone residencial: (071)3583702
- e-mail: vrmbruno@ufba.br

2. Títulos Acadêmicos

. Graduação: Licenciatura em Química, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, 1972.

Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 1974.

. Pós-Graduação: Mestre em Química, Universidade Federal da Bahia, 1982.

3. Capacitação Docente

. Tese de Mestrado intitulada "Estudo Crítico das Titulações Visuais do Níquel (II) com Ácidos Aminopolicarboxilados usando Indicadores Metalocrômicos".

. Tese de Doutorado defendida no Instituto de Química da Universidade Estadual de Campinas - SP, em 19/12/2000, sob o título "Adsorção de Cobre e Chumbo em Material Particulado: efeito da Matéria Orgânica Dissolvida".

4. Concursos Realizados

. Professor de Ensino Médio em Química:

Pela Secretaria de Administração do Estado do Rio de Janeiro - RJ, tendo sido aprovada e nomeada para o Quadro Permanente em 16 de maio de 1974.

Pela Secretaria de Educação e Cultura do Estado da Bahia, tendo sido aprovada conforme o Diário Oficial do Estado de 18/04/1978.

. Professor Auxiliar de Ensino, realizado pelo Instituto de Química - UFBA, em 27/09/1978, aprovada com o grau 8,2.

. Professor Auxiliar de Ensino, realizado pelo Centro de Educação Técnica da Bahia-CETEB - UNEB, aprovada em primeiro lugar, conforme o Diário Oficial do Estado de 10/02/1987.

5. Atividades de Pesquisa

. Trabalho com o mesmo título da Tese de Mestrado apresentado na 32a. Reunião Anual da SBPC em 1980, no Rio de Janeiro - RJ.

. Título do trabalho:

“Abertura de Barita em Bombas de Teflon”, com participação em grupo, apresentado na 36a. Reunião Anual da SBPC em 1984; São Paulo - SP.

“Otimização Multivariada do Sinal Analítico do Hg através do Método de AASCV Acoplado a FIA”, com participação em grupo. Na XVI Reunião Anual da SBQ, em 1993; Caxambu - MG.

“Efeito da Força Iônica, pH e Matéria Orgânica Dissolvida (MOD) na Adsorção do Cobre (II) em Material Particulado (MP)”. Parte da pesquisa da Tese de Doutorado; no I Workshop Luz Síncroton e Meio Ambiente, em 1996; Campinas - SP.

ÍNDICE

1. Introdução.....	1
1.1. Especiação de um cátion metálico.....	1
1.2. Material particulado.....	2
1.3. Interações dos sítios de ligações superficiais.....	3
1.4. Interações dos íons metálicos.....	4
1.5. As espécies iônicas de cobre e chumbo.....	6
1.6. A matéria orgânica dissolvida.....	7
1.7. Esta pesquisa.....	8
2. Objetivos do presente trabalho.....	10
3. Parte Experimental.....	11
3.1. O material particulado (MP).....	11
3.2. Soluções estoques de metais.....	11
3.3. Outras soluções.....	12
3.4. Equipamentos e acessórios.....	12
3.5. Métodos.....	12
3.5.1. Caracterização do material particulado (MP).....	12
3.5.2. A suspensão do MP.....	13
3.5.3. Adsorção de cobre (II) e chumbo (II) no MP.....	13

3.5.3.1. Isotermas de adsorção dos cátions.....	14
3.5.3.2. Efeito da força iônica.....	15
3.5.3.3. Efeito do pH na adsorção.....	15
4. Resultados e Discussão.....	16
4.1. Caracterização do MP.....	16
4.1.1. Titulação ácido-base da suspensão.....	18
A) pH_{zpc}	18
B) Constantes de dissociação superficiais e intrínsecas.....	21
4.2. Investigação das isotermas de adsorção dos cátions metálicos.....	25
4.2.1. Efeito de concentração dos cátions e do MP.....	25
4.2.2. Influência da matéria orgânica dissolvida.....	29
4.2.3. Tratamento dos dados das isotermas.....	32
4.3. Efeito da força iônica.....	37
4.3.1. Variação da força iônica no processo de adsorção dos metais.....	37
4.3.2. Mudanças na concentração de carbono orgânico dissolvido (COD).....	42
4.4. Efeito do pH.....	44
4.4.1. Influência do pH nos processos de adsorção das espécies.....	44
4.4.2. Variações do pH e o efeito da matéria orgânica dissolvida.....	51
4.4.3. O coeficiente de distribuição em função do pH.....	53
4.4.3.1. Tratamento de dados dos coeficientes de distribuição.....	57
4.5. Modelo de complexação na superfície para adsorção de traços de metais.....	61
5. Conclusões Gerais.....	74
6. Referências Bibliográficas.....	78
Apêndice.....	A-I
Impressos do Programa de Computador FITEQL Versão 4.0 para a modelagem das curvas % de Metal Adsorvido <i>versus</i> pH:	

Dados de Entrada: páginas de A-III a A-V. Dados de Saída: completo, para Cu^{2+} em suspensões de 100 mg.L^{-1} de MP - páginas de A-VI a A-XIX. E tabelas resumidamente agrupadas para Cu^{2+} em suspensões de 1000 mg.L^{-1} de MP e para Pb^{2+} , de modo similar - páginas de A-XX a A-XXV.

Planilha de dados (Excel) para confecção das curvas experimentais e ajustadas - páginas A-XXVI e A-XXVII.

Abreviaturas e Símbolos

AH	Ácido húmico
"AH"	Amostras de soluções contendo apenas ácido húmico
α -FeOOH	goethita (mineral de ferro)
COD	Carbono orgânico dissolvido
"Controle"	Amostras de soluções contendo apenas o cátion estudado
[Cu]diss	Concentração de cobre (II) dissolvido, após o tempo de equilíbrio de 24 h
Cu total	Concentração total de cobre (II) adicionado à amostra
D	Razão de distribuição das espécies químicas
δ -Al ₂ O ₃	Alumina
δ -MnO ₂	Birnessita e vernadita
I	Força iônica
K_{a1}^{int} e K_{a2}^{int}	Constantes de dissociação intrínsecas e superficiais, para a primeira e segunda dissociação do próton, respectivamente
K_d	Coefficiente de distribuição ou de partição das espécies químicas
K_L	Constante de equilíbrio de adsorção
<u>M</u> -OH	Óxido de metal hidroxilado, formado na superfície de um material
{Me}ads	Concentração de cátion traço adsorvido, após o tempo de equilíbrio de 24 h
Me ⁿ⁺	Cátion metálico livre
MP	Material particulado
"MP"	Amostras de suspensões do material particulado contendo o cátion traço
"MP.AH"	Amostras de suspensões do MP contendo o cátion metálico e ácido húmico
N _t	Número total de sítios ativos sobre a superfície do material
[Pb]diss	Concentração de chumbo dissolvido, após o tempo de equilíbrio de 24 h
Pb total	Concentração total de chumbo (II) adicionado à amostra
pH _{zpc}	pH no ponto de carga superficial igual a zero
q _{máx}	Capacidade máxima de adsorção
SOH	Sítio de ligação superficial neutro, de óxido de metal hidroxilado
SO ⁻	Sítio de ligação superficial negativo ou desprotonado
SOH ₂ ⁺	Sítio de ligação superficial positivo ou protonado

Tabelas

TABELA 1 -	Análise elementar do material particulado, para CHN, porcentagem em peso (%)	16
TABELA 2 -	Composição elementar do material particulado (% em peso), realizada por fluorescência de raio-X	17
TABELA 3 -	Comparação entre as áreas superficiais de alguns materiais	18
TABELA 4 -	Comparação entre valores de parâmetros superficiais da amostra de sedimento, usado como MP, com outros tipos de superfícies	24
TABELA 5 -	Comparação entre as concentrações de COD (mgC.L^{-1}) para as suspensões de MP e soluções de AH, na ausência dos íons metálicos, a pH 7, nas mesmas condições experimentais	29
TABELA 6 -	Capacidades de adsorção e constantes de Langmuir para as isotermas de adsorção	34
TABELA 7 -	Comparação entre os valores dos parâmetros K_L (constante de equilíbrio de adsorção e $q_{\text{máx}}$ (capacidade máxima de adsorção) das isotermas da equação de Langmuir	37
TABELA 8 -	Comparação entre os parâmetros D e K_d na faixa de pH entre 6,0 a 8,5	60
TABELA 9 -	Valores dos parâmetros usados no modelo de complexação na superfície	63
TABELA 10 -	Constantes de complexação na superfície ($\log K$)	65
TABELA 11 -	Outros valores de constantes de complexação na superfície	65

Figuras

FIGURA I	- Representação esquemática de interações e transportes admitidos para os íons metálicos, em um ambiente aquático	1
FIGURA II	- Tipos de grupamentos funcionais hidroxilados formados sobre óxidos, na interface sólido/líquido, de um sistema aquático	3
FIGURA III	- Representação de três mecanismos de adsorção de um cátion solvatado com uma superfície	5
FIGURA 1	- Carga superficial do material particulado em função do pH, em três valores de força iônica	20
FIGURA 2	- Distribuição das frações das espécies superficiais dos sólidos do material particulado, em função do pH	25
FIGURA 3	- Variação da concentração de cobre dissolvido, em função da quantidade total de metal adicionado, a pH 7, para 100 mg.L ⁻¹ de MP	26
FIGURA 4	- Mudança da concentração de cobre dissolvido em função da quantidade total do metal, a pH 7, para 1000 mg.L ⁻¹ de MP	27
FIGURA 5	- Mudança da concentração de chumbo dissolvido em função da quantidade total do metal adicionado, a pH 6, para 100 mg.L ⁻¹ de MP	28
FIGURA 6	- Mudança da concentração de chumbo dissolvido em função da quantidade total do metal, a pH 6, para 1000 mg.L ⁻¹ de MP	28
FIGURA 7	- Mudanças nas medidas de COD em função da concentração total de cobre, a pH 7	31
FIGURA 8	- Variação nos valores de COD em função da quantidade de chumbo, a pH 6	32
FIGURA 9	- Isotermas de adsorção do cobre	35
FIGURA 10	- Isotermas de adsorção do chumbo	36
FIGURA 11	- Efeito da força iônica na adsorção dos cátions de cobre, para Cu _{total} = 1,200 mg.L ⁻¹ a pH 7	38

FIGURA 12 -	Variação da quantidade de cobre adsorvido em função da força iônica, para $Cu_{total} = 6,002 \text{ mg.L}^{-1}$ a pH 7	38
FIGURA 13 -	Influência da força iônica sobre a adsorção do chumbo, para $Pb_{total} = 1,200 \text{ mg.L}^{-1}$ a pH 6	39
FIGURA 14 -	Efeito da força iônica sobre a adsorção do chumbo, para $Pb_{total} = 6,000 \text{ mg.L}^{-1}$ a pH 6	39
FIGURA 15 -	Influência da força iônica na matéria orgânica dissolvida, na ausência dos íons metálicos a pH 7	42
FIGURA 16 -	Efeito da força iônica no COD, na presença de cátions de cobre a pH 7	43
FIGURA 17 -	Variação do COD em função da força iônica, na presença de chumbo a pH 6	43
FIGURA 18 -	Influência do pH sobre a adsorção dos cátions de cobre, para 100 mg.L^{-1} de MP	46
FIGURA 19 -	Efeito do pH sobre a adsorção do cobre, para 1000 mg.L^{-1} de MP	46
FIGURA 20 -	Distribuição das espécies da hidrólise do cobre (II)	47
FIGURA 21 -	Quantidade de chumbo adsorvido em função do pH, para 100 mg.L^{-1} de MP	48
FIGURA 22 -	Efeito do pH sobre a adsorção de cátions de chumbo, para 1000 mg.L^{-1} de MP	49
FIGURA 23 -	Distribuição das espécies da hidrólise do chumbo (II)	50
FIGURA 24 -	Efeito do pH sobre o COD para amostras na ausência dos cátions metálicos	51
FIGURA 25 -	Variação de COD em função do pH, para amostras contendo cobre	52
FIGURA 26 -	Variação no COD em função do pH, para amostras contendo chumbo	52
FIGURA 27 -	Efeito do pH no coeficiente de distribuição do cobre	54
FIGURA 28 -	Influência do pH no coeficiente de distribuição do chumbo	56
FIGURA 29 -	Modelagem de dados da adsorção de $Cu(II)$	66

FIGURA 30 - Modelagem de dados da adsorção de Pb(II)	67
FIGURA 31A- Especiação de Cu(II) na suspensão 100 mg.L ⁻¹ de MP	70
FIGURA 31B- Especiação de Cu(II) na suspensão 1000 mg.L ⁻¹ de MP	71
FIGURA 32A- Especiação de Pb(II) na suspensão 100 mg.L ⁻¹ de MP	72
FIGURA 32B- Especiação de Pb(II) na suspensão 1000 mg.L ⁻¹ de MP	73

1. Introdução

1.1. Especiação de um cátion metálico

A especiação de um metal, em uma amostra de água natural, é definida como a determinação das concentrações de suas diferentes formas físico-químicas encontradas em um sistema; essas formas podem envolver metais ligados às superfícies de sólidos de materiais particulados e de cátions dissolvidos, onde os mesmos podem estar como espécies inorgânicas simples ou formando complexos orgânicos (Florence et alii, 1992). Essas várias formas dos íons metálicos influenciam em seu comportamento, como os processos de transporte e toxicidade, em um ambiente aquático (Muller, 1990). A FIGURA I mostra uma representação esquemática das possíveis interações de um cátion metálico (Me^{n+}), em um sistema aquático.

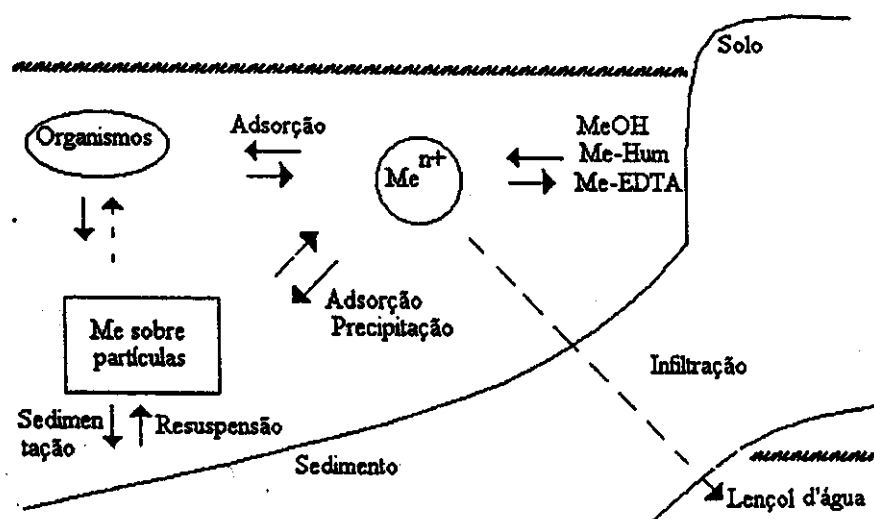


FIGURA I - Representação esquemática de interações e transportes admitidos para os íons metálicos, em um ambiente aquático (Eggleston et alii, 1992).

Geralmente, os metais em níveis de concentrações traços, isto é, valores em torno de 10 mg.L^{-1} , interagem fortemente com as superfícies de materiais particulados, ocasionando a sua remoção da fase aquosa, para as fases sólidas. Essas tendem a se sedimentar com o tempo e os metais se acumulam nos sedimentos aquáticos (Bubb e Lester, 1991).

1.2. Material particulado

Por convenção, o material particulado em suspensão é definido como um material que é retido por um filtro ou membrana de filtração de porosidade conhecida (de modo geral, em torno de $0,45 \mu\text{m}$). É uma definição operacional, pois depende do tamanho do poro do material filtrante. A parte não retida é considerada “dissolvida”, sendo que esta, ainda pode se apresentar como coloidal ou particulada (Eisma, 1993).

Em um ambiente aquático, não existe um limite pré-estabelecido de tamanho dos sólidos de um material particulado; as partículas que são relativamente maiores, como grãos de areia e cascalhos afundam rapidamente pela ação da força da gravidade; porém, partículas de baixa densidade podem permanecer em suspensão, por longos períodos de tempo. Outros fatores podem contribuir para que as partículas fiquem em suspensão, como o movimento de turbulência das águas, o tamanho e a formas dessas partículas.

A deposição de um material particulado ocorre a partir de grãos muito finos, com tamanho em torno de $100 \mu\text{m}$. Esses grãos possuem uma área superficial bastante ampla. As partículas finas de minerais, como argilas, constituem superfícies altamente ativas, passíveis de serem cobertas com a matéria orgânica, presente em muitos ambientes aquáticos, além disso, espécies químicas dissolvidas ou coloidais são facilmente adsorvidas sobre as superfícies destas partículas. Por isso que em muitos sistemas naturais, o material particulado tem sido apontado como um dos principais fatores que influenciam no comportamento de muitas espécies químicas, como por exemplo, os cátions metálicos (Honeyman e Santschi, 1988; Stumm, 1995).

As concentrações de materiais particulados nos rios do mundo estão distribuídas em amplas faixas, que vão de $0,5 \text{ mg.L}^{-1}$ até 10 g.L^{-1} , aproximadamente. Nos lagos, a

quantidade de material particulado tende a variar com a profundidade e com os eventos climáticos, como os ventos, situando-se, no entanto, nesta faixa acima citada (Eisma, 1993).

Geralmente, o material particulado provem da erosão terrestre ou da produção de matéria orgânica por organismos biológicos. Os sólidos suspensos em um corpo d'água natural são constituídos de colóides inorgânicos, como argilas, óxidos e hidróxidos de metais, bem como carbonatos dos mesmos e matéria orgânica coloidal, como os fragmentos de diversas origens e, também, células vivas (algas e bactérias) (Leckie, 1988; Stumm e Morgan, 1996).

1.3. Interações dos sítios de ligações superficiais

Nos sistemas aquáticos naturais, os óxidos e hidróxidos de metais provavelmente representam a maior fração de superfícies inorgânicas reativas. Em contato com a fase aquosa, esses óxidos superficiais se coordenam com as moléculas de água, formando sítios hidroxilados, do seguinte modo (FIG. II):

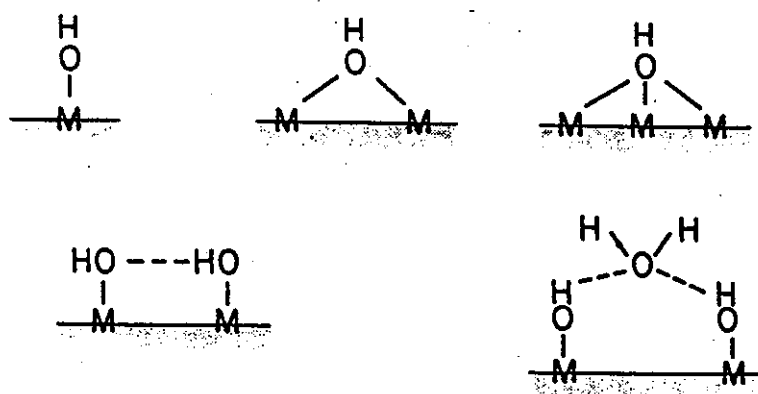


FIG. II - Tipos de grupamentos funcionais hidroxilados formados sobre óxidos, na interface sólido/líquido, de um sistema aquático (Leckie, 1988).

Devido à formação de grupamentos funcionais, com átomos doadores do tipo -OH e -CO₂H (FIG. II), essas superfícies desenvolvem propriedades ácido-base muito importantes para os processos de adsorção e floculação (ou coagulação), onde podem efetuar ligações com os íons metálicos e outros ligantes em solução. Os grupos ácidos são considerados sob duas formas:

- Sítios ácidos de Lewis, como, por exemplo, cátions de Fe³⁺, na extremidade de um cristal, que são capazes de aceitar elétrons das moléculas de adsorbatos;
- sítios ácidos de Bronsted, como, por exemplo, Si-OH, Fe-OH, Al-OH ou H₃O⁺ que podem doar um próton.

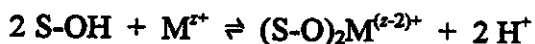
Costuma-se representar os grupos superficiais hidroxilados, de óxidos de metais hidratados, como espécies hidrolizáveis - SOH - onde as reações ácido-base são caracterizadas pela perda ou ganho de prótons, conforme as equações abaixo:



1.4. Interações dos íons metálicos

Os processos de adsorção têm sido considerados os mais importantes para interações entre traços de metais e sítios de superfícies. As formas de adsorção comumente encontradas em estudos ambientais são a sorção física, a química e a de troca iônica. A adsorção física é caracterizada por uma fraca atração do cátion metálico pela superfície sólida, tornando a interação reversível e não específica. A adsorção química forma ligações relativamente fortes, sendo dependente da natureza dos sólidos e, frequentemente, são irreversíveis. Na troca iônica, metais em solução passam para a fase sólida substituindo íons que estavam compensando cargas positivas ou negativas da estrutura mineral do sólido (Rygwelski, 1984; Silva, 1996).

As interações dos íons metálicos (Mⁿ⁺) com os sítios de ligação das superfícies dos sólidos podem formar complexos, de acordo com as seguintes reações de equilíbrio (Leckie, 1988; Sposito, 1989; Stumm, 1995):



Como as ligações covalentes, nos complexos, são dependes das configurações eletrônicas dos sítios e dos íons complexados, têm-se considerado dois tipos de formação de complexos, os denominados “complexos de camadas internas” e “camadas externas”. Os primeiros são formados por ligações covalentes fortes entre os cátions em baixas concentrações e os íons de oxigênios doadores de elétrons, tornando a adsorção específica; enquanto que os segundos ocorrem se os cátions de cargas opostas aproximarem dos sítios superficiais à uma distância crítica, implicando em um tipo de adsorção não específica. Além disso, os cátions solvatados podem estar presentes na camada de difusão da interface sólido/líquido, conforme mostra a ilustração da FIG. III. Como consequência, esses tipos de mecanismos de adsorção tornam os íons metálicos quimicamente diferentes, pois, os complexos de camadas internas envolvem ligações covalentes e iônicas, ao passo que, os de camadas externas formam quase que exclusivamente ligações eletrostática, onde as espécies solvatadas e adsorvidas, as vezes são chamadas de íons trocadores.

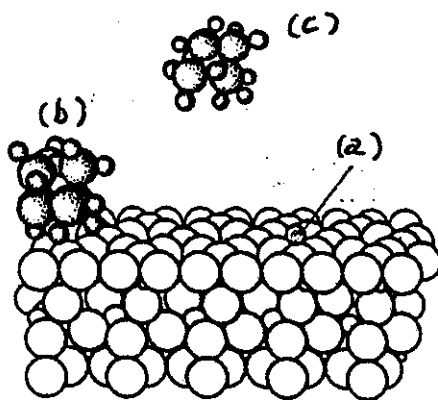


FIG. III - Representação de três mecanismos de adsorção de um cátion solvatado com uma superfície; sendo (a) - complexo de camada interna; (b) - complexo de camada externa e (c) - íon difuso (Sposito, 1989).

Apesar de todos os metais interagirem com as superfícies do material particulado em suspensão, as forças das ligações de adsorção, geralmente, são muito maiores para os metais em concentrações em níveis de traços (Cu, Pb, Zn, Cd) do que para aqueles metais presentes em grandes concentrações (Na, K, Ca, Mg).

Vários fatores podem influenciar na distribuição dos traços de íons metálicos, em águas naturais, como o tipo de cátion metálico, a natureza e a concentração do material adsorvente, o pH, a salinidade, o carbono orgânico dissolvido, a alcalinidade, a competição entre cátions, dentre outros (Di Toro et alii, 1986; Benoit et alii, 1994; Westall et alii, 1995).

1.5. As espécies iônicas de cobre e chumbo

A concentração total de cobre em águas doces superficiais é, normalmente, menor do que $20 \mu\text{g.L}^{-1}$ ($3,1 \times 10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$). Para certos sistemas aquáticos, as concentrações de cobre têm apresentado valores bem diferentes para a fase aquosa, com relação à fase sólida: Em um rio ao norte do Mediterrâneo foi encontrado de $1,57 \times 10^{-9}$ a $3,15 \times 10^{-9} \text{ mol.L}^{-1}$ de cobre, em amostras de água filtrada e acidificada, porém, níveis de concentrações muito maiores foram encontrados na fase do material particulado, da ordem de $1,57 \times 10^{-6}$ a $104 \times 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$ (Moore, 1991). Por outro lado, amostras de água do Rio Atibaia (SP), filtradas e não filtradas, não apresentaram diferenças de concentrações, que estiveram em torno de $2,36 \times 10^{-8}$ a $4,00 \times 10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$ de cobre total (Silva, 1996). Apesar do cobre ser um elemento essencial à vida, o mesmo torna-se tóxico em concentrações elevadas, tal como alguns outros elementos (Florence, 1982). O cobre tem sido bastante citado na literatura visto que este metal possui uma grande afinidade pela matéria orgânica e pelo material particulado, além de ser encontrado em concentrações basais relativamente altas, frente a outros metais traços. Em águas naturais, em valores de pH próximo do neutro, a maior parte do cobre inorgânico está presente na forma de carbonato, nitrato, sulfato e cloreto, do que na forma de íon cúprico hidratado, na fase aquosa. As fontes de cobre para o meio ambiente incluem corrosão de tubulações de latão por águas ácidas, efluentes de estações de tratamento de esgotos, o uso de compostos de cobre como algicidas aquáticos, escoamento

superficial e contaminação de água subterrânea a partir de usos agrícolas do cobre como fungicida e pesticida, e precipitação atmosférica de fontes industriais.

A concentração total de chumbo é muito variada, em águas superficiais, mas, de modo geral, encontra-se abaixo de $50 \mu\text{g.L}^{-1}$. Em sedimentos costeiros e estuarinos, os valores se situam na faixa de 15 a 50 mg.kg^{-1} , em massa seca (Moore, 1991) e em sedimentos de rios não contaminados, os valores estão na faixa de 25 a $70 \mu\text{g.g}^{-1}$ (Bertin e Bourg, 1995). Em águas doces, o chumbo forma compostos de baixa solubilidade com muitos ânions, como hidróxidos, carbonatos, sulfetos e muito pouco com sulfatos; também, este metal forma complexos, moderadamente estáveis, com ácidos húmicos e fúlvicos. Em águas salgadas, há tendência para formar complexos com cloretos e hidróxidos. Nos rios, 75% do chumbo se encontra no material em suspensão e 25% na solução; mas, essa relação torna-se diferente em águas salgadas, em uma relação de 1:1, aproximadamente. O chumbo pode sofrer metilação nos sedimentos aquáticos naturais, para formar diversos derivados orgânicos, resultando em sérias implicações de toxicidade nos seres humanos, pois, esses compostos são mais tóxicos do que os sais inorgânicos de chumbo (Florence, 1982). As principais fontes de chumbo para o ambiente têm sido através da emissão deste metal na atmosfera, além de processos metalúrgicos, efluentes domésticos e a grande utilização do chumbo em baterias.

1.6. A matéria orgânica dissolvida

A matéria orgânica dissolvida compreende uma mistura de compostos orgânicos, geralmente em concentrações menores do que 10 mgC.L^{-1} em águas naturais, sendo constituídos de macromoléculas como proteínas, carboidratos, lipídios, substâncias húmicas, entre outros, originados através da degradação da biota. As substâncias húmicas são consideradas agentes complexantes importantes, que ocorrem na natureza. Essas substâncias se classificam de acordo com as suas solubilidades, em função do pH: húmina, ácido húmico e ácido fúlvico. Para uma certa matéria orgânica que possui a substância húmica em sua constituição, se a mesma for extraída com base forte e a solução resultante for acidificada,

os produtos poderão ser a humina - o resíduo não extraído, o ácido húmico - a substância que precipita no extrato acidificado e o ácido fúlvico - a substância orgânica que permanece na solução ácida (Manahan, 1984; Cabaniss e Shuman, 1988; Leenheer, 1991).

As substâncias húmicas possuem alta massa molecular, onde as macromoléculas apresentam caráter polieletrólítico e polifuncional, com arranjos de grupamentos funcionais similares aos grupos salicilato e ftalato, aniônicos, que são responsáveis pela maior parte das ligações com os cátions metálicos. Por causa desses aspectos, as moléculas húmicas são também espécies heterogêneas, de natureza coloidal, tal como outros materiais suspensos nos ambientes aquáticos. Essas moléculas também podem interagir com as superfícies dos sólidos, formando coberturas e, por conseguinte, aumentando as frações de cargas negativas sobre essas superfícies (O'Melia e Weilenmann, 1989; Sposito, 1989; Gu et alii, 1994).

A presença da matéria orgânica afeta bastante a interface sólido/líquido, dos sólidos em suspensão, modificando as propriedades físico-químicas dessas superfícies, e, como consequência, influenciando nas interações dos adsorbatos, inorgânicos ou orgânicos, por essas superfícies. A depender da natureza dessa interação entre a matéria orgânica com a superfície sólida, a adsorção do íon metálico pode ser aumentada ou diminuída (Hering, 1995).

1.7. Esta pesquisa

Neste presente trabalho foram realizadas investigações das interações de metais em quantidades em níveis de traços (valores em torno de 10 mg.L^{-1}), dos cátions de cobre (II) e chumbo (II), em suspensões de material particulado, de sedimento de lago, na presença e na ausência de ácido húmico (matéria orgânica dissolvida), onde foram variadas as concentrações dos metais e do material particulado, a força iônica e o pH das suspensões. Foi estabelecido o tempo de equilíbrio de 24 horas. Todos os experimentos foram realizados à temperatura ambiente. As concentrações de metais dissolvidos foram determinadas por espectrofotometria de absorção atômica, com atomização por chama e consideradas concentrações de equilíbrio, após esse tempo.

Para estudar melhor o sistema, foram estabelecidas quatro condições para as adições de íons metálicos em amostras de suspensões: (a) na ausência de ácido húmico, onde foram denominadas de "MP"; (b) na presença da substância húmica, "MP+AH"; (c) em amostras de soluções, apenas com os íons metálicos - "Controle" e, (d) contendo apenas o ácido orgânico - "AH".

Os efeitos de concentrações dos cátions metálicos foram avaliados pelas isotermas de adsorção de Langmuir, onde os parâmetros obtidos, como a constante de equilíbrio de adsorção (K_L) e a capacidade máxima de adsorção ($q_{máx}$), foram comparados tanto entre os cátions estudados, como também, com os valores encontrados por outros pesquisadores.

Na investigação do efeito da força iônica, os experimentos foram realizados sob três diferentes valores de concentrações (0,001; 0,01; e 0,1 mol.L⁻¹) usando nitrato de sódio, como eletrólito, para duas concentrações diferentes de íons de cobre e chumbo, sendo 1,200 e 6,000 mg.L⁻¹.

No estudo da variação do pH (na faixa de 3,0 a 10), foram obtidos os valores dos coeficientes de distribuição (K_d) dos íons metálicos traços.

Para descrever o comportamento da adsorção dos cátions metálicos em função do pH, foi aplicado o Modelo de Complexação na Superfície, com base na teoria da dupla camada elétrica, do tipo Modelo de Camada de Difusão (DLM), onde foi usado o programa de computador FITEQL Versão 4.0. Foram determinadas as constantes de complexação na superfície relacionadas com os cátions metálicos ligados aos sítios ativos.

2. Objetivos do presente trabalho

- Investigar as interações dos cátions metálicos Cu^{2+} e Pb^{2+} para concentrações em níveis de traços (valores em torno de 10 mg.L^{-1}), na competição entre os fenômenos de complexação (fase aquosa) e adsorção (fase sólida) de um sedimento.
- Elucidar como a matéria orgânica dissolvida pode influenciar nessas interações.
- Estudar os efeitos de concentração dos cátions metálicos e também do material particulado, bem como força iônica e pH, nestes processos.
- Estimar através de modelos de isothermas de adsorção, os parâmetros constante de equilíbrio de adsorção (K_L) e a capacidade máxima de adsorção ($q_{\text{máx}}$) dos íons de cobre e chumbo.
- Verificar como a variação do pH do meio pode influenciar os valores dos coeficientes de distribuição (K_d) dos cátions metálicos e suas possíveis implicações.
- Aplicar um tipo de Modelo de Complexação na Superfície, para descrever o comportamento da adsorção dos cátions metálicos, em função do pH do meio. Determinar as constantes de complexação na superfície.

3. Parte Experimental

3.1. O material particulado (MP)

O material particulado utilizado como adsorvente foi o sedimento coletado na parte rasa do lago do Parque Ecológico Hermógenes F. Leitão Filho - UNICAMP. Esse material foi peneirado em malha grossa, para remover os grãos maiores e secado ao ar, na sombra; depois, o mesmo foi triturado manualmente, com um bastão, passado por uma peneira de malha fina, para remover os grãos médios e, em seguida, foi tamizado em 150 mesh (0,106 mm). Empregou-se material plástico na manipulação e estocagem do sedimento, para evitar possíveis contaminações, com os metais usados nesta pesquisa.

3.2. Soluções estoque de metais

- Solução estoque de cobre (II) 1000 mg.L^{-1} - preparada a partir de cobre metálico, P. A. Merck, onde a massa de 1,000g de cobre foi dissolvida em ácido nítrico concentrado, com aquecimento. Depois de esfriada a solução, a mesma foi transferida para um balão volumétrico de 1000ml e o volume foi completado com água desionizada.
- Solução estoque de chumbo (II) 1000 mg.L^{-1} - preparada a partir do sal reagente nitrato de chumbo - $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ - P. A. Vetec, padronizado contra solução de EDTA $0,1000 \text{ mol.L}^{-1}$, em meio tamponado a pH 10 (amoniacal), usando o indicador Negro de Eriocromo T, segundo Flaschka (1967).

3.3. Outras soluções

- Solução de ácido húmico 10 mg.L⁻¹ - preparado a partir de ácido húmico comercial, sal de sódio Aldrich.
- Soluções de ácido nítrico (HNO₃) de diversas concentrações, preparadas a partir do ácido concentrado, Quimex.
- Soluções de hidróxido de sódio (NaOH), também, de diversas concentrações, preparadas a partir do reagente P. A., Vetec.
- Soluções de nitrato de sódio (NaNO₃) de várias concentrações, preparadas a partir do reagente P. A., Nuclear.

Todas essas soluções foram preparadas em água desionizada (sistema Milli-QPLUS MILLIPORE).

3.4. Equipamentos e acessórios

- Potenciômetro Procyon modelo PHD-10.
- Eletrodo de vidro combinado Cole Parmer 60648.
- Agitador com banho termostatzado Ética, regulado em 30% de agitação (escala de 0 a 100%).
- Centrífuga Fanen, modelo 308 A.
- Espectrofotômetro de absorção atômica Perkin Elmer, modelo 5100.
- Analisador de carbono orgânico Shimadzu modelo TOC 5000.

3. 5. Métodos

3.5.1. Caracterização do material particulado (MP)

Foram realizadas as seguintes análises para a caracterização do material particulado:

- Análise elementar para carbono, hidrogênio e nitrogênio, no analisador Perkin Elmer, modelo 2400 CHN.
- Fluorescência de raios-X (EDXRF), no instrumento Spectrace 5000.
- Difração de raios-X (XRD), no difratômetro Shimadzu XD-3A.
- Determinação da área superficial, pelo método BET (Brunauer, Emmett, Teller), usando o analisador Micromeritics Instrument Corporation FlowSorb 2300, onde o gás N_2 é adsorvido por uma porção da amostra sólida e seca.
- Titulação potenciométrica da suspensão do MP, empregando o potenciômetro perPect LogR, Orion modelo 370, o eletrodo de vidro combinado Orion e duas microburetas (200 μ L e 2000 μ L) Gilmont, para a determinação das densidades de cargas superficiais e, por conseguinte, o pH_{zpc} e as constantes de ionização intrínsecas (Schwarz et alii, 1984; Park e Huang, 1987; Kuo e Yen, 1988).

3.5.2. A suspensão do MP

Prepararam-se suspensões, nas concentrações de 100 e 1000 mg.L⁻¹ de MP, em água destilada na ausência e na presença de 10 mg.L⁻¹ de ácido húmico (AH) e força iônica no valor desejado, ajustadas com solução de NaNO₃, obtendo-se soluções de 0,1, 0,01 e 0,001 mol.L⁻¹. Para a estabilização dessas suspensões foi estabelecido o tempo de 24 horas.

3.5.3. Adsorção de cobre (II) e chumbo (II) no MP

O pH do meio foi ajustado (medido com o eletrodo de vidro combinado), após a adição das soluções dos cátions de Cu(II) e de Pb(II), com soluções de concentrações adequadas de HNO₃ e/ou NaOH. Os experimentos foram realizados por batelada de amostras (em volumes de 100 mL, aferidas em balão volumétrico e transferidas para frascos de polietileno), agitadas por 24 horas, à temperatura ambiente. Após este tempo de equilíbrio, transferiram-se alíquotas das amostras para tubos (de polietileno) de centrifugação; mediu-se o pH em outras alíquotas, para verificar possíveis variações.

Procedimentos em paralelo foram efetuados para amostras contendo apenas cátions de Cu(II) e Pb(II), os quais foram denominadas de “Controle”; da mesma forma, as amostras nomeadas “AH”, continham íons metálicos e o ácido húmico, sem a presença do MP. Assim, o sistema de especiação dos íons metálicos foi estudado para as quatro condições (sendo “MP” e “MP+AH”, denominações para as suspensões sem e com ácido húmico, respectivamente).

Após a centrifugação das amostras, as soluções sobrenadantes foram analisadas para a determinação das concentrações de cobre e de chumbo dissolvidos, por espectrofotometria de absorção atômica (AA), com atomização por chama e, para a quantificação de carbono orgânico dissolvido (COD).

Condições de trabalho para AA foram aquelas recomendadas pelo fabricante (manual do instrumento):

Chama - ar/acetileno

Comprimento de onda - Cu 324,8 nm e Pb 217,0 nm; foi usado o corretor de fundo para compensar interferências.

A quantidade de metal adsorvido ($\{Me\}_{ads}$) foi calculada pela diferença entre a concentração de metal total (Me_{tot}) e a concentração do metal dissolvido ($[Me]_{diss}$), sendo este, o valor médio das concentrações, obtido para experimentos realizados em triplicatas, após o tempo de equilíbrio de 24 horas, onde o erro de determinação esteve em torno de 3%.

3.5.3.1. Isotermas de adsorção dos cátions

Nos experimentos visando a obtenção das isotermas de adsorção, as concentrações das soluções de Cu(II) e Pb(II) variaram de 0,6000 a 6,000 mg.L⁻¹ [ou de 9,444 a 94,44 μmol.L⁻¹ para Cu(II) e de 2,896 a 28,96 μmol.L⁻¹ para Pb(II)], a pH 7 para cobre e a pH 6 para chumbo, em força iônica (I) 0,001 mol.L⁻¹ de NaNO₃.

3.5.3.2. Efeito da força iônica

Na investigação do efeito da força iônica, foram escolhidas duas concentrações de ambos os cátions, (1,200 e 6,000 mg.L⁻¹), variou-se I em 0,001; 0,01 e 0,1 mol.L⁻¹, a pH 6 para chumbo e a pH 7 para cobre, somente para 100 mg.L⁻¹ de MP.

3.5.3.3. Efeito do pH na adsorção

Para estudar o efeito do pH, foram fixadas as concentrações dos íons metálicos (em 6,000 mg.L⁻¹), para 100 e 1000 mg.L⁻¹ de MP, em força iônica NaNO₃ 0,001 mol.L⁻¹ e variou-se o pH de 3,0 a 10, nas suspensões.

4. Resultados e Discussão

4.1. Caracterização do MP

Visando a caracterização do material particulado, as tabelas a seguir apresentam os dados obtidos para a análise elementar de carbono, hidrogênio e nitrogênio (TABELA 1) e fluorescência de raios-X (TABELA 2). A primeira Tabela indica que o material adsorvente possui uma reduzida quantidade de matéria orgânica; a segunda mostra que os principais elementos constituintes do material particulado são ferro, alumínio e silício.

O espectro de difração de raios-X indicou um pico nítido, relacionado com presença de silicatos (radiação $\text{CuK}\alpha$, 35 kV, 25 mA, $2\theta = 26,61, 3,30^\circ$).

TABELA 1: Análise elementar do material particulado, para CHN, porcentagem em peso (%).

Carbono	Hidrogênio	Nitrogênio
1,94	0,953	0,203
(0,06)*	(0,12)	(0,04)

*(s) - desvio padrão para uma média de três medidas.

TABELA 2: Composição elementar do material particulado (% em peso), realizada por fluorescência de raios-X.

Elemento	Concentração (%)	Erro
Fe	62,921	+/- 0,2526
Al	21,615	+/- 2,5918
Si	8,859	+/- 0,3005
Ti	2,944	+/- 0,0158
Zr	1,983	+/- 0,0230
K	0,988	+/- 0,0644
Cu	0,182	+/- 0,0239
Zn	0,131	+/- 0,0173
Ca	0,125	+/- 0,0090
Cr	0,028	+/- 0,0047
Mn	0,020	+/- 0,0021
OCH	0,163 (por difer.)	

O valor encontrado para a área superficial foi 35,1 m².g⁻¹, pelo método BET. A TABELA 3 compara este valor com as áreas de outros materiais.

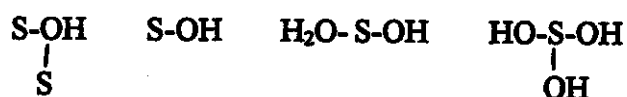
TABELA 3: Comparação entre as áreas superficiais de alguns materiais.

Tipo de Material	Área (m ² .g ⁻¹)	Referência
α -FeOOH	47,5	Coughlin e Stone, 1995
Solo	34,2	Elliot et alii, 1986
Solo	83	Chorover e Sposito, 1995
Sedimento	16,0	Wang et alii, 1997
Sedimento	18 a 27	Buffle, 1990
Sedimento	72,2	Brown, 1979
Sedimento	35,1	este trabalho

4. 1. 1. Titulação ácido-base da suspensão

A) pH_{zpc}

Uma grande fração de fases sólidas em águas naturais são constituídas de sedimentos e solos, contendo óxidos ou hidróxidos de silício, alumínio e ferro, sendo essas superfícies geralmente cobertas com grupamentos hidroxilados. Esses grupos funcionais possuem átomos doadores de prótons, similares aos grupamentos dos ligantes solúveis (Stumm e Morgan, 1996):



(S-OH, um radical hidroxila ligado a um sitio da superfície do sólido)

Esses óxidos possuem caráter anfótero, dissociando-se ou hidrolisando-se nas superfícies das partículas, produzindo cargas elétricas superficiais, de acordo com as reações de equilíbrio ácido-base:



onde SOH_2^+ , SOH e SO^- representam os sítios superficiais dos grupamentos hidroxilados positivos, neutros e negativos. As concentrações destas frações de sítios positivos e negativos vão variar de acordo com o pH do meio. Mas, existe um certo valor de pH em que as cargas dos sítios se igualam, isto é, a carga elétrica residual torna-se igual a zero na superfície. Este pH é conhecido como pH no ponto de carga zero - pH_{zpc} . Este é um parâmetro importante, quando um certo material sólido é usado como um adsorvente, pois pode-se esperar que em se tratando da adsorção de cátions, esta adsorção será significativa na faixa de pH, onde as superfícies estejam negativamente carregadas (Fu et alii, 1992; Takiyama, 1996).

A FIG. 1 mostra as curvas obtidas para a carga superficial em função do pH, em três forças iônicas. Esta carga foi calculada (com os dados da titulação potenciométrica) da seguinte forma (Park e Huang, 1987):

$$\sigma_o = \Delta v.M.F/s.A.V \quad (3)$$

onde σ_o é a carga superficial (Coulomb.m^{-2}); Δv a diferença de volume de titulante gasto para a titulação da suspensão e para a titulação do filtrado, em cada valor de pH (mL); M a concentração molar do titulante ácido (HNO_3 $0,1168 \text{ mol.L}^{-1}$) ou base (NaOH $0,09471 \text{ mol.L}^{-1}$); F a constante de Faraday: 96485 C.mol^{-1} ; s a área superficial do MP ($35,1 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$); A a quantidade de sólido usado por titulação ($1,000 \text{ g.L}^{-1}$) e V o volume (de suspensão ou de filtrado) usando para a titulação (150 mL).

Na faixa de pH de 3,0 a 6,0, os dados das curvas apresentam valores positivos de cargas superficiais, correspondendo à reação de protonação dos sítios ativos (Equação 1), por titulação com solução de ácido nítrico padrão. Da mesma forma, na faixa de pH de 6,0 a 10,0, as cargas superficiais com valores negativos indicam reações de desprotonação dos sítios de ligações (Equação 2), por titulação com solução de hidróxido de sódio padrão. Em torno do pH 6, a carga elétrica superficial tende a ser neutra, como resultado do equilíbrio entre cargas positivas e negativas.

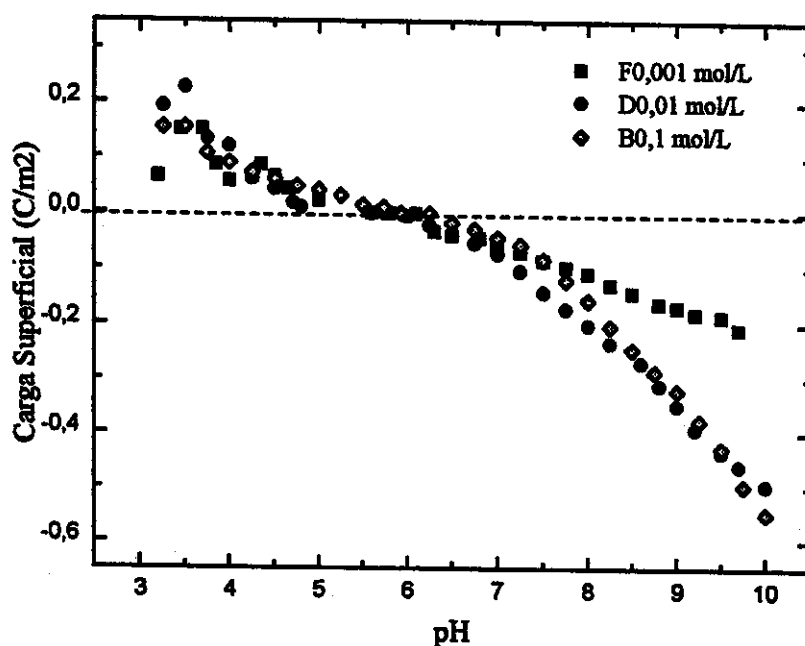


FIGURA 1 - Carga superficial do material particulado em função do pH, em três valores de força iônica (mol.L^{-1} de NaNO_3).

B) Constantes de dissociação superficiais e intrínsecas

A adsorção ou a dessorção de prótons, pelos sítios das superfícies das partículas, podem ser descritas pelas constantes de dissociação intrínsecas (K_a^{int}), admitindo uma solução com força iônica e temperatura constantes e supondo que os sítios de ligação das superfícies sejam constituídos de ácidos do tipo monopróticos (Tien e Huang, 1991; Fu et alii, 1992; Brassard et alii, 1996 e Stumm e Morgan, 1996). Para as equações 1 e 2:

$$K_{a1}^{int} = \{SOH\}[H^+]/\{SOH_2^+\} \quad (4)$$

$$K_{a2}^{int} = \{SO^-\}[H^+]/\{SOH\} \quad (5)$$

sendo que $\{ \}$ simboliza as concentrações das espécies superficiais em mol.g^{-1} de adsorvente e $[]$ representa as mesmas em mol.L^{-1} . Cada grupamento funcional possui uma constante ácida microscópica. Devido à dificuldade de determinação direta destas constantes, pode-se obter as mesmas através das constantes ácidas condicionais, com os dados da titulação ácido-base aplicados nas equações 11 e 12.

O número total (N_s) de sítios ativos na superfície é dado pela equação de balanço de massa:

$$N_s = \{SOH_2^+\} + \{SOH\} + \{SO^-\} \quad (6)$$

Em valores de pH menores do que o pH_{zpc} a superfície torna-se positivamente carregada e $\{SO^-\}$ pode ser considerado um termo insignificante, portanto,

$$N_s \cong \{SOH_2^+\} + \{SOH\} \quad (7)$$

e, da mesma forma, no pH maior do que o pH_{zpc} , a superfície estará negativamente carregada, assim,

$$N_s \cong \{\text{SOH}\} + \{\text{SO}^-\} \quad (8)$$

A concentração de prótons na superfície ($\{\text{H}^+\}$) está relacionada com a concentração de prótons na fase da solução ($[\text{H}^+]$), pela equação de Boltzmann:

$$\{\text{H}^+\} = [\text{H}^+] \exp(-F\phi_s/RT) \quad (9)$$

onde F é a constante de Faraday (C.mol^{-1}); ϕ_s o potencial da superfície (V); R a constante dos gases: $1,987 \text{ cal.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$ e T a temperatura absoluta (298 K). O potencial da superfície pode ser calculado através da equação de Gouy-Chapman, de acordo com a teoria de dupla camada elétrica:

$$\phi_s = 2(RT/ZF) \sinh^{-1} (\pi/2RT\epsilon I)^{1/2} \sigma_s \quad (10)$$

sendo Z a valência do eletrólito ($Z = 1$, para NaNO_3); $\pi = 3,1416$; ϵ a constante dielétrica da água ($8,9 \times 10^{-11} \text{ C V}^{-1}\text{cm}^{-1}$); I a força iônica do meio (mol.L^{-1}) e σ_s a carga superficial, obtida pela titulação ácido-base, para cada pH.

Substituindo as equações 7 e 8 nas equações 4 e 5 e rearranjando as mesmas, tem-se:

para $\text{pH} < \text{pH}_{\text{zpc}}$

$$1/\{\text{H}^+\} = N_s/(K_{a1}^{\text{int}}\{\text{SOH}_2^+\}) - 1/K_{a1}^{\text{int}} \quad (11)$$

e para $\text{pH} > \text{pH}_{\text{zpc}}$

$$\{\text{H}^+\} = N_s K_{a2}^{\text{int}} / \{\text{SO}^-\} - K_{a2}^{\text{int}} \quad (12)$$

As equações 11 e 12 são lineares, podendo-se obter o valor de K_{a1}^{int} através da relação entre as variáveis $1/\{\text{H}^+\}$ e $1/\{\text{SOH}_2^+\}$, da mesma forma, K_{a2}^{int} pela relação entre $\{\text{H}^+\}$ e $1/\{\text{SO}^-\}$ e o termo N_s . Após aplicar os dados da titulação ácido-base nestas equações, conseguiram-se os seguintes parâmetros superficiais:

$$\text{p}K_{a1}^{\text{int}} = 5,34 \text{ (mol.L}^{-1}\text{)}$$

$$\text{p}K_{a2}^{\text{int}} = 7,22 \text{ (mol.L}^{-1}\text{)}$$

$$N_s = 2,42 \times 10^{-5} \text{ (mol de sítios.m}^{-2}\text{)}$$

O pH_{zpc} pode ser relacionado com as constantes ácidas, de modo similar à um ácido diprótico, pela expressão:

$$\text{pH}_{\text{zpc}} = \frac{1}{2}(\text{p}K_{a1}^{\text{int}} + \text{p}K_{a2}^{\text{int}}) \quad (13)$$

Substituindo-se os valores encontrados para as constantes:

$$\text{pH}_{\text{zpc}} = \frac{1}{2}(5,34 + 7,22) = 6,30$$

Assim, o valor do pH_{zpc} para o material particulado é 6,30, concordando com aquela tendência comentada sobre os dados obtidos, para as cargas superficiais em função do pH (FIG. 1).

A tabela seguinte (TABELA 4) mostra uma comparação entre os valores de parâmetros de superfície obtidos por este trabalho, com os dados de outros pesquisadores, para diferentes materiais.

TABELA 4: Comparação entre valores de parâmetros superficiais da amostra de sedimento, usado como MP, com outros tipos de superfícies.

Material	pH _{zpc} (a)	pK _{a1} ^{int} (b)	pK _{a2} ^{int} (b)	NsC	I(d)	Ref.
Solo	5,5					Kuo e Baker, 1980
δ-Al ₂ O ₃	8,5	5,7	10,9			Davis, 1984
δ-MnO ₂			5,34	8,1	NaNO ₃	Fu et alii, 1991
α-FeOOH		-5,80	11,10	7,0		Hayes e Leckie, 1986
Lodo ativado	5,8	5,5	6,1	12,9	NaClO ₄	Tien e Huang, 1991
Sedimento	4,84					Buffle, 1990
Sedimento	4,3			10 ⁻⁵ (e)	NaClO ₄	Brown, 1979
Sedimento	6,3	5,34	7,22	14,6	NaNO ₃	este trabalho

(a) - pH no ponto de carga superficial igual a zero;

(b) - constantes de dissociação intrínsecas de prótons dos sítios ativos, na superfície do MP (mol.L⁻¹);

C- número total de sítios ativos eletricamente carregados, usando F= 96541 C.mol⁻¹ e carga eletrônica = 1,6021 x 10⁻¹⁹ C, para transformar mol. de sítios.m⁻² em total de cargas superficiais.nm⁻²;

(d) - eletrólito inerte;

(e) - eq.m⁻².

A distribuição das frações das espécies superficiais foram calculadas através das constantes de dissociação e de {H⁺}, de acordo com as equações abaixo e mostradas na FIG. 2.

$$\{\text{SOH}_2^+\} = \alpha_+ N_s = \{\text{H}^+\}^2 / (\{\text{H}^+\}^2 + \{\text{H}^+\} K_{a1}^{\text{int}} + K_{a1}^{\text{int}} K_{a2}^{\text{int}}) \quad (14)$$

$$\{\text{SOH}\} = \alpha_0 N_s = \{\text{H}^+\} K_{a1}^{\text{int}} / (\{\text{H}^+\}^2 + \{\text{H}^+\} K_{a1}^{\text{int}} + K_{a1}^{\text{int}} K_{a2}^{\text{int}}) \quad (15)$$

$$\{\text{SO}^-\} = \alpha_- N_s = K_{a1}^{\text{int}} K_{a2}^{\text{int}} / (\{\text{H}^+\}^2 + \{\text{H}^+\} K_{a1}^{\text{int}} + K_{a1}^{\text{int}} K_{a2}^{\text{int}}) \quad (16)$$

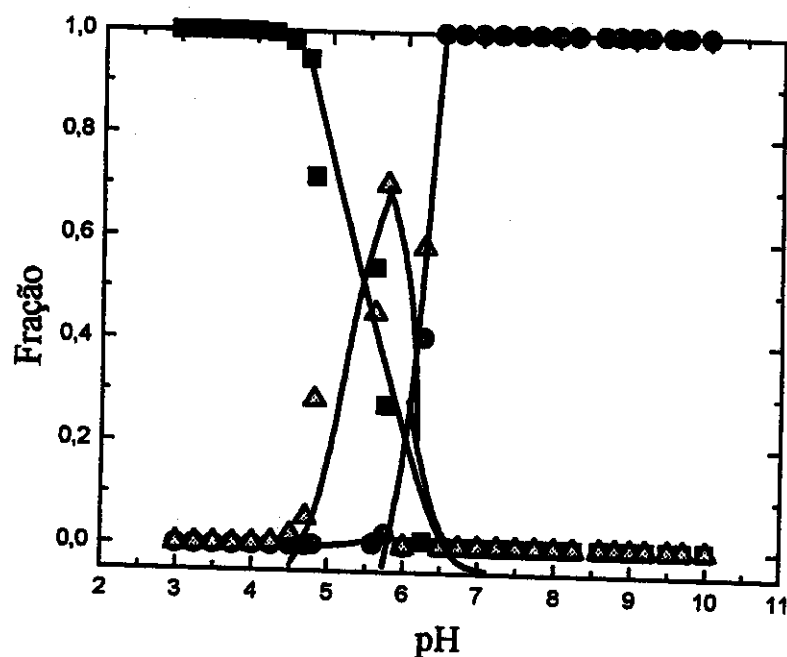


FIG. 2 - Distribuição das frações das espécies superficiais dos sólidos do material particulado, em função do pH; $\alpha_+ = \{\text{SOH}_2^+\}/N_s$; $\alpha_o = \{\text{SOH}\}/N_s$; $\alpha_- = \{\text{SO}^-\}/N_s$.

4.2. Investigação das isotermas de adsorção dos cátions metálicos

4.2.1. Efeito de concentração dos cátions e do MP

Para melhor observar o efeito de concentração dos cátions de cobre e chumbo, no processo de adsorção, foram variadas concentrações totais dos mesmos [de 0,6000 a 6,000 mg.L^{-1} ou de 9,444 a 94,44 $\mu\text{mol.L}^{-1}$ para Cu (II) e de 2,896 a 28,96 $\mu\text{mol.L}^{-1}$ para Pb (II)]. Também, a quantidade de material particulado foi investigada em dois valores (100 e 1000 mg.L^{-1}).

As figuras seguintes mostram as curvas obtidas para as amostras contendo cátions de cobre, nas quatro condições do sistema, isto é, nas suspensões do material particulado (MP e MP.AH), e nas soluções (Controle e AH, na ausência do material particulado), onde foram colocadas as concentrações (de equilíbrio, após o tempo de reação de 24h) do metal dissolvido em função da quantidade total do metal adicionado, de acordo com a faixa de concentração utilizada; para 100 mg.L^{-1} (FIG. 3) e 1000 mg.L^{-1} de MP (FIG.4).

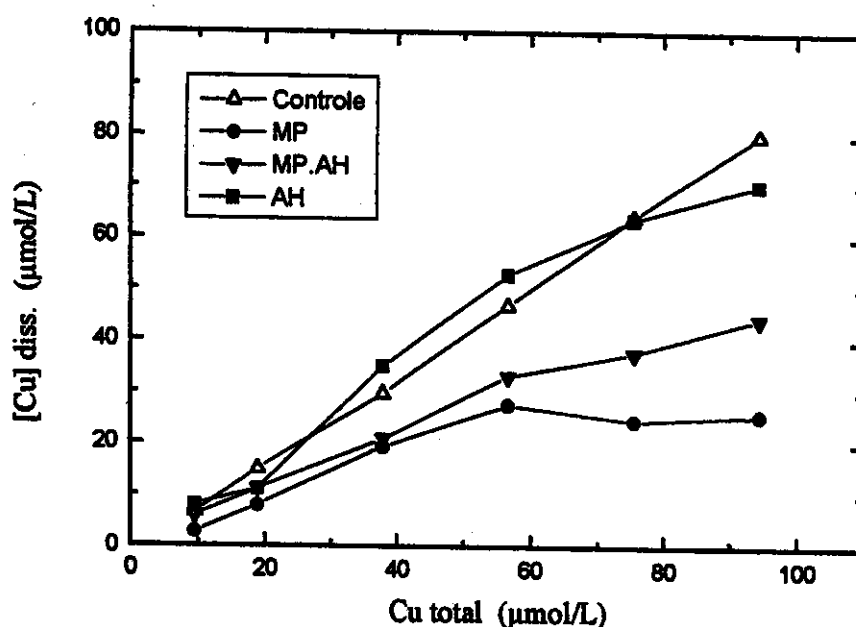


FIG. 3 - Variação da concentração de cobre dissolvido, em função da quantidade total de metal adicionado, a pH 7, para 100 mg.L^{-1} de MP, 10 mg.L^{-1} de AH e $I = 0,001 \text{ mol.L}^{-1}$ de NaNO_3 .

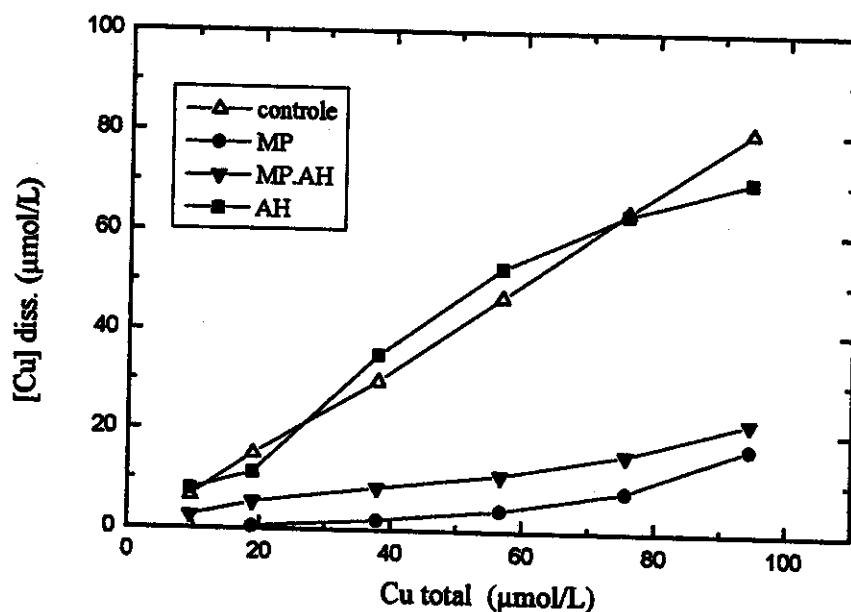


FIG. 4 - Mudança da concentração de cobre dissolvido em função da quantidade total do metal, a pH 7, para 1000 mg.L⁻¹ de MP, 10 mg.L⁻¹ de AH e I = 0,001 mol.L⁻¹ de NaNO₃.

Observa-se que um aumento na concentração do MP provoca uma diminuição na quantidade de metal dissolvido [de 100 mg.L⁻¹ (FIG. 3) para 1000 mg.L⁻¹ de MP (FIG. 4)], isto é, maior quantidade de metal adsorvido, devido a um acréscimo de sítios ativos, por causa de um aumento de sólidos em suspensão. A presença do ácido húmico resulta em um aumento de metal dissolvido, sendo isto mais acentuado para a suspensão contendo 100 mg.L⁻¹. Na ausência do MP, a remoção do íon metálico pela substância húmica é desprezível (curvas Controle e AH).

A adsorção de íons chumbo apresenta um comportamento similar ao cobre (FIG. 5 e FIG. 6), a pH 6. Porém, para suspensões de 100 mg.L⁻¹ (FIG. 5), a presença do ácido húmico pouco altera o processo de adsorção. Aumentando-se a concentração de MP (FIG. 6), a remoção do chumbo torna-se maior, onde são mostrados os resultados de apenas três amostras (curva MP); para as demais amostras, os valores ficaram abaixo do limite de

detecção do metal. Estes experimentos foram realizados a pH 6, por causa da forte hidrólise dos cátions de chumbo, em maiores valores de pH.

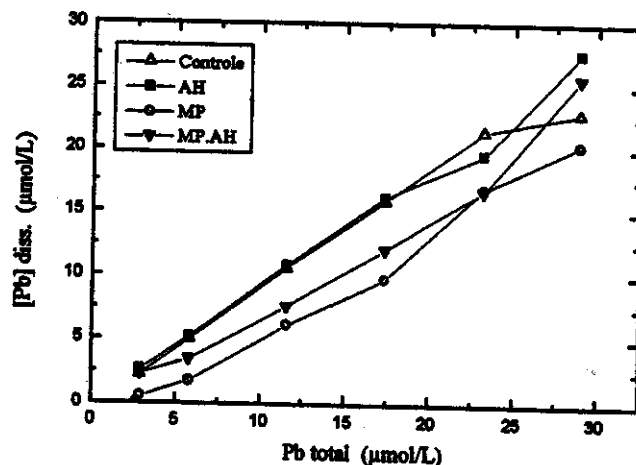


FIG. 5 - Mudança da concentração de chumbo dissolvido em função da quantidade total do metal adicionado, a pH 6, para 100 mg.L^{-1} de MP, 10 mg.L^{-1} de AH e $I = 0,001 \text{ mol.L}^{-1}$ de NaNO_3 .

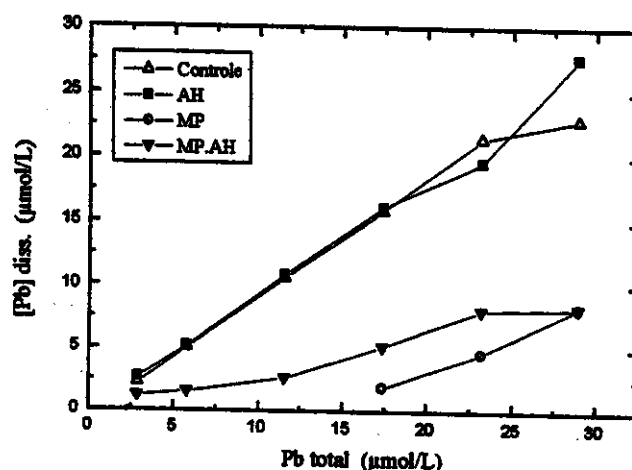


FIG. 6 - Mudança da concentração de chumbo dissolvido em função da quantidade total do metal, a pH 6, para 1000 mg.L^{-1} de MP, 10 mg.L^{-1} de AH e $I = 0,001 \text{ mol.L}^{-1}$ de NaNO_3 .

4.2.2. Influência da matéria orgânica dissolvida

Analisando-se as figuras 3, 4, 5 e 6, verifica-se que a presença da substância húmica possui um efeito de diminuir a adsorção dos íons metálicos, nas suspensões. Para compreender melhor este efeito, foram realizados experimentos em paralelo, com as suspensões, na ausência dos íons metálicos, com o objetivo de observar a possibilidade de interação entre as moléculas húmicas e os sítios ativos das superfícies dos sólidos do material particulado, conduzindo a um recobrimento dessas superfícies, devido ao caráter dessas macromoléculas orgânicas. Os resultados indicaram que as moléculas do ácido húmico não recobriram as superfícies dos sólidos do MP, no pH neutro e nas mesmas condições. A TABELA 5 mostra os valores obtidos, para medidas de carbono orgânico dissolvido (COD) dessas amostras.

TABELA 5: Comparação entre as concentrações de COD (mgC.L^{-1}) para as suspensões de MP e soluções de AH, na ausência dos íons metálicos, a pH 7, nas mesmas condições experimentais.

AH	100 mg.L^{-1} de MP		1000 mg.L^{-1} de MP	
	s/ AH	c/ AH	s/ AH	c/ AH
3,613 (0,318)*	1,031 (0,004)	4,642 (0,276)	1,419 (0,114)	4,981 (0,528)

* (s) - desvio padrão, para três medidas;

s/AH - amostras de suspensões sem ácido húmico;

c/AH - amostras de suspensões na presença de ácido húmico.

Se fossem somados os valores de COD para AH (1ª coluna) e para MP (s/ AH, 2ª coluna), o resultado esperado seria 4,644; o valor encontrado foi 4,642, com um desvio de -0,002. O mesmo cálculo poderia ser aplicado para COD do MP 1000 mg.L^{-1} (4ª coluna), onde o valor esperado seria 5,032; sendo que o valor achado foi 4,981, com um desvio de -0,051.

Portanto, estas medidas indicaram que não houve recobrimento das superfícies dos sólidos do MP, pelas moléculas húmicas, para este sistema.

Os dados de COD 1,031 mgC.L⁻¹ e 1,419 mgC.L⁻¹, para as suspensões do material particulado, sem a substância húmica, indicam que ocorre uma pequena solubilização da matéria orgânica do sedimento para a fase aquosa.

Apesar de não mostrar interação significativa com a superfície do sólido, a matéria orgânica dissolvida afeta os processos de interface sólido/líquido, impedindo que certa fração de íons metálicos possam chegar às superfícies das partículas. Isto pode estar relacionado com mudanças nas forças de ligações químicas nessas interfaces, devido ao carácter coloidal, dessas macromoléculas naturais (Tipping, 1988; O'Melia e Weilenmann, 1989; Stumm, 1992; Smith et alii, 1996; Wang e Benoit, 1996); além disso, essas moléculas podem bloquear fisicamente o acesso dos íons metálicos aos sítios de ligação das partículas (Fitch e Du, 1996). Por outro lado, pode ocorrer também formação de complexos dissolvidos, de fracas ligações, entre os sítios da superfície da substância orgânica com os íons metálicos.

Também foram realizadas medidas de COD nas mesmas amostras contendo ácido húmico, nas soluções (sem MP) e nas suspensões, usadas no estudo das isotermas de adsorção, tanto para cobre como para chumbo, como mostrados nas FIGs. 7 e 8, onde estão colocadas as variações de carbono orgânico dissolvido em função das concentrações totais do cátions metálicos. Observa-se que de um metal para outro, os valores de COD possuem tendências diferentes: Verifica-se uma pequena queda de COD para as suspensões de 100 mg.L⁻¹, com o aumento da concentração total de cobre e poucas variações para as demais curvas (FIG. 7), enquanto que para chumbo (FIG. 8), não ocorrem mudanças significativas. Os valores de COD foram menores para as soluções de cobre, com relação às suas suspensões; ao passo que para chumbo, ao contrário, as soluções apresentaram maiores valores de COD.

Estas curvas indicam que não ocorrem interações significativas da matéria orgânica com os íons metálicos, pois pode ser que o carácter coloidal do meio aquoso, faça com que uma grande fração de cátions formem complexos solúveis e dissolvidos, de fracas ligações,

nos sítios superficiais dessas macromoléculas, propiciando um aumento de cátions dissolvidos no sistema, tal como ocorreram para os cátions de cobre e chumbo.

Examinando a literatura sobre os trabalhos similares à esta parte da pesquisa, observa-se que quase não se encontram dados sobre a influência da matéria orgânica dissolvida, nas isotermas de adsorção de íons metálicos, dificultando assim uma possível comparação dos resultados deste trabalho, com os de outros pesquisadores.

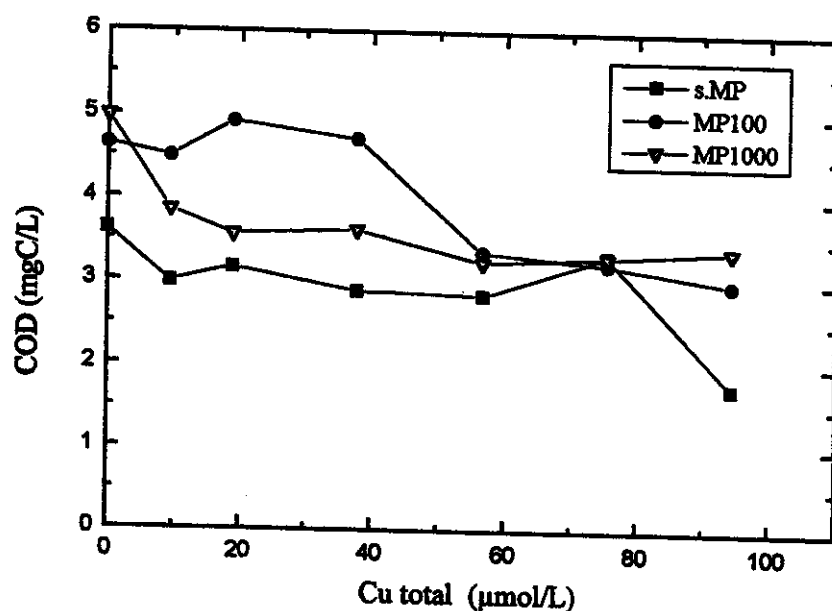


FIG. 7 - Mudança nas concentrações de COD em função da concentração total de cobre, a pH 7; 10 mg.L^{-1} de AH e $I = 0,001 \text{ mol.L}^{-1} \text{ NaNO}_3$. *s.MP* - sem material particulado; *MP100* e *MP1000* - suspensões de 100 mg.L^{-1} e 1000 mg.L^{-1} de material particulado, respectivamente.

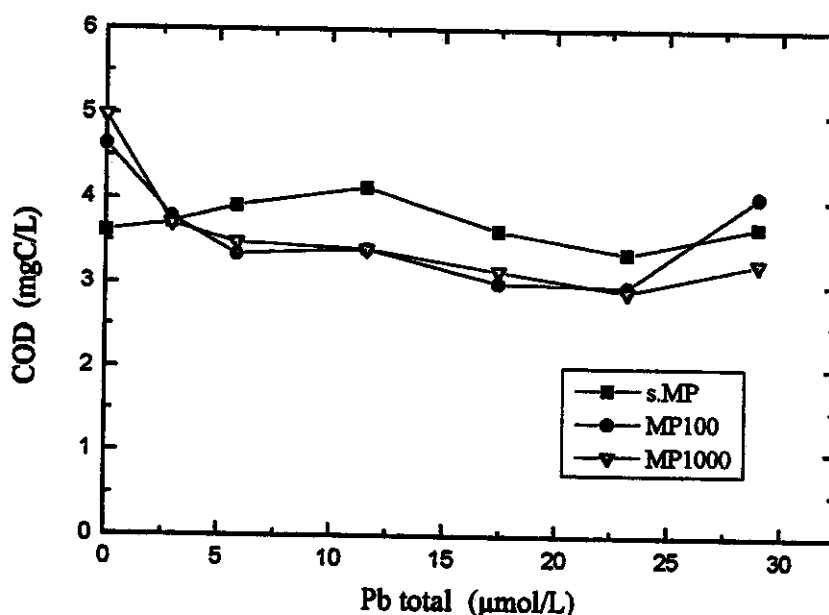


FIG. 8 - Variação nos valores de COD em função da quantidade total de chumbo, a pH 6; 10 mg.L^{-1} de AH e $I = 0,001 \text{ mol.L}^{-1} \text{ NaNO}_3$. *s. MP* - sem material particulado; *MP100* e *MP1000* - suspensões de 100 mg.L^{-1} e 1000 mg.L^{-1} de MP, respectivamente.

4.2.3. Tratamento dos dados das isotermas

O processo de adsorção de um cátion metálico em uma superfície tem sido frequentemente descrito em termos de suas isotermas de adsorção, de onde se obtém a relação entre a quantidade do cátion adsorvido na superfície do sólido e a concentração do cátion livre (dissolvido), na fase aquosa, à temperatura constante, em uma faixa de concentração total do metal e a um dado pH (Benefield et alii, 1982; Kinniburgh, 1986; Honeyman e Leckie, 1986; Alloway, 1990; Stumm, 1992).

As isotermas de Langmuir e de Freundlich têm sido as mais amplamente empregadas na partição sólido-líquido, não somente de íons metálicos, mas também de diversos tipos de adsorbatos, em diferentes materiais, naturais ou sintéticos, como sedimentos, solos, minerais,

óxidos de metais, lodo ativado, efluentes industriais, materiais biológicos, etc. (Tien e Huang, 1987; Mckinley e Jenne, 1991; González-Dávila, 1995; Lynam et alii, 1995; Lee et alii, 1996; Takiyama, 1996; Jain e Ram, 1997; Mellah e Chegrouche, 1997).

Os modelos de isotermas de Langmuir admitem que a adsorção possa ocorrer em monocamada da superfície, contendo um número finito de sítios idênticos; que as energias de adsorção sejam uniformes e os adsorbatos não interajam lateralmente, no plano da superfície. Essas isotermas tratam os sítios ativos superficiais de modo análogo aos ligantes em solução, que formam complexos dissolvidos, com os íons metálicos (Benjamin e Leckie, 1981; Luoma e Davis, 1983; Rygwelski, 1984; Stroes-Gascoyne et alii, 1986; Stumm e Morgan, 1996).

A equação (17) de Langmuir permite obter importantes parâmetros, como a constante de equilíbrio de adsorção (K_L) e a capacidade máxima de adsorção ($q_{máx}$).

$$q = K_L \cdot C_e \cdot q_{máx} / (1 + K_L \cdot C_e) \quad (17)$$

onde q é a quantidade de cátion adsorvido no MP ($\mu\text{mol.mg}^{-1}$); C_e a concentração do cátion dissolvido, no equilíbrio ($\mu\text{mol.L}^{-1}$); K_L ($\text{L} \cdot \mu\text{mol}^{-1}$); $q_{máx}$ ($\mu\text{mol.mg}^{-1}$). Esta equação (17) pode ser linearizada e se tornar:

$$1/q = [1/(q_{máx} K_L)] 1/C_e + 1/q_{máx} \quad (18)$$

Os dados das isotermas dos cátions de cobre e chumbo foram tratados pela equação 18 e os parâmetros determinados são mostrados na TABELA 6.

TABELA 6: Capacidades de adsorção ($q_{\text{máx}}$) e constantes de Langmuir (K_L) para as isotermas de adsorção.

Cobre pH 7			
MP (mg.L ⁻¹)	$q_{\text{máx}}$ (μmol.mg ⁻¹)	K_L (L.μmol ⁻¹)	R (correlação)
100	0,5688	$4,310 \times 10^{-2}$	0,949
1000	0,07138	$69,20 \times 10^{-2}$	0,987
Chumbo pH 6			
100	0,07364	0,8688	0,981
1000	0,01962	96,64	0,942

À medida em que aumenta o valor de K_L , cresce a afinidade do íon metálico pela superfície do sólido. Para cobre, o valor da constante de adsorção aumenta cerca de dez vezes, com o acréscimo da concentração do material particulado. Ao passo que, para chumbo, a constante aumenta cem vezes, em condições similares. Isto deve-se ao aumento de sítios de ligações, produzindo um efeito diferente de um metal para o outro.

Comparando-se os valores entre cobre e chumbo, nota-se que para 100 mg.L⁻¹, o valor da constante de adsorção é vinte vezes maior para chumbo. Enquanto que para 1000 mg.L⁻¹, K_L cresce cerca de cem vezes. Portanto, nestas condições, o chumbo apresenta maior afinidade pelo material particulado, quando comparado com o cobre.

Para o parâmetro $q_{\text{máx}}$ ocorre uma situação contrária, pois este diminui quando se aumenta a concentração do MP, e também, quando se compara um metal com o outro. Isto é conhecido como o “efeito da concentração de sólidos”, onde se tem atribuído diversas causas e dentre estas, são apontados os erros de interpretação de dados; aumento das formas coloidais dos íons metálicos; processos físicos-químicos, como as interações entre partículas e até problemas com artefatos de laboratório usados na definição da fração dissolvida dos adsorbatos (Di Toro et alii, 1986; Honeyman e Santschi, 1988; McKinley e Jenne, 1991; Benoit et alii, 1994; Turner, 1996). Levando-se em consideração essas causas, vale ressaltar que a razão da quantidade de metal adsorvido pela quantidade de adsorvente,

torna-se menor, de um divisor de 100, para um divisor de 1000, nos cálculos destes experimentos.

Para verificar se os dados experimentais de cátions adsorvidos (calculados pela equação 19 e divididos pelas concentrações do material particulado) são ajustados pelo modelo das isotermas de Langmuir, foram calculados os valores de q (equação 17) e colocados em função das concentrações de cátions dissolvidos, conforme as FIGs. 9 e 10. Não são apresentados os dados das amostras contendo a substância húmica (MP.AH), devido ao problema de duplicidade de adsorbatos, pois as isotermas de adsorção são definidas para as espécies individuais de adsorbatos e, assim, os dados provenientes dessas amostras são interpretados apenas empiricamente (Stumm e Morgan, 1996).

$$\{Me\}_{ads} = Me_{total} - [Me]_{diss} \quad (19)$$

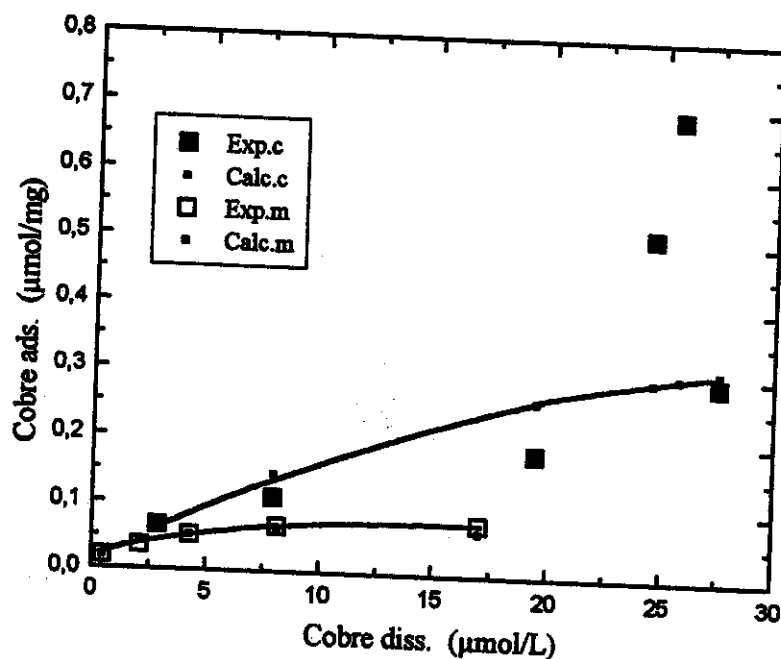


FIG. 9 - Isotermas de adsorção do cobre; *Exp.c* e *Exp.m* - dados experimentais do cobre adsorvido, para 100 e 1000 mg.L⁻¹ de MP, respectivamente; *Calc.c* e *Calc.m* - dados calculados, para o ajuste da equação (17) de Langmuir.

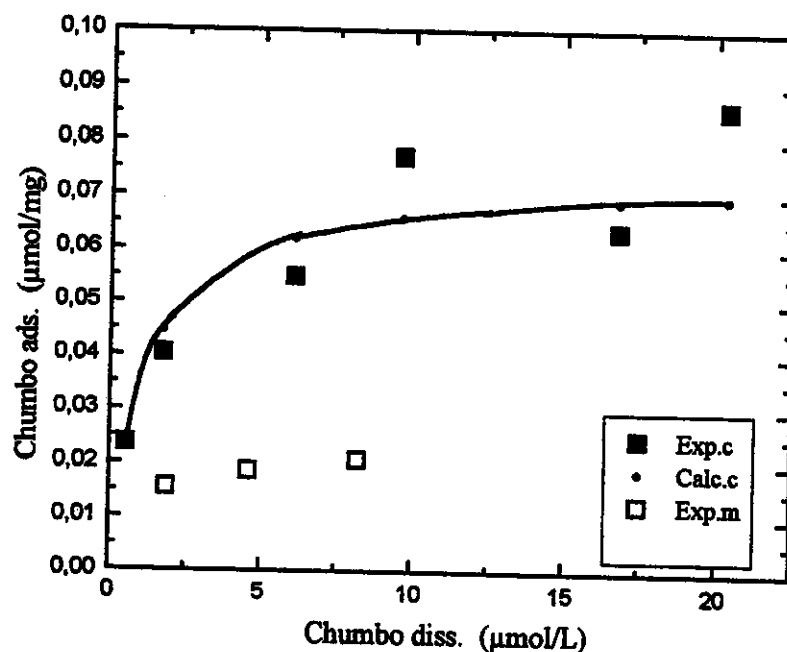


FIG. 10 - Isotermas de adsorção do chumbo; *Exp.c* e *Exp.m* - dados experimentais do chumbo adsorvido, para 100 e 1000 mg.L^{-1} de MP, respectivamente; *Calc.c* - dados calculados, para o ajuste da equação (17) de Langmuir, para 100 mg.L^{-1} .

Para cobre, apenas dois valores mostram-se bem afastados (FIG.9), isto pode ser devido às suas concentrações serem maiores, com relação à quantidade de material particulado; as amostras com 1000 mg.L^{-1} se ajustam bem ao modelo. No caso do chumbo (FIG. 10), os valores de concentrações maiores tendem para o ajuste (dados para 100 mg.L^{-1}). Os outros pontos não foram ajustados.

A TABELA 7 compara os valores dos parâmetros de Langmuir, obtidos por este trabalho, com os dados de outros pesquisadores, para diferentes materiais.

TABELA 7: Comparação entre os valores dos parâmetros K_L (constante de equilíbrio de adsorção e $q_{máx}$ (capacidade máxima de adsorção) das isotermas da equação de Langmuir.

Material	Metal	pH	$\log K_L$ (L.mol ⁻¹)	$q_{máx}$ (μmol.mg ⁻¹)	Ref.
δ-MnO ₂	Cu ²⁺	5,5	6,10	1,54	Fu et alii, 1991
Alginato de Na	Cu ²⁺	3,4	4,52	1,685	Jang et alii, 1995
Caolim	Cu ²⁺	5,5	4,26	0,01306	Huang e Yang, 1995
Solo	Cu ²⁺	5,4	3,89	0,112	Aringhieri et alii, 1985
Alga	Cu ²⁺	7,0	7,6	0,050	Xue et alii, 1988
Alga	Pb ²⁺	8,2	8,22	0,013	González-Dávila et alii, 1995
Sedimento	Cu ²⁺	7,0	4,63	0,5688	este trabalho
Sedimento	Pb ²⁺	6,0	5,94	0,07364	este trabalho

4.3. Efeito da força iônica

4.3.1. Variação da força iônica no processo de adsorção dos metais

A adsorção de íons metálicos pode ser afetada pela variação da força iônica do meio, a um dado pH. Esta investigação tem sido realizada em materiais adsorventes, como solos (Zhu e Alva, 1993), minerais (Di Toro et alii, 1986) e substâncias orgânicas naturais (Cabaniss e Shuman, 1988; Susetyo et alii, 1990; Bartschat et alii, 1992; Tipping, 1993; Westall et alii, 1995; Kinniburgh et alii, 1996; Bose e Reckhow, 1997; Bryan et alii, 1997), porém, este estudo tem sido raro para os sedimentos.

Neste trabalho os experimentos foram realizados em três valores de forças iônicas ($I = 0,001, 0,01$ e $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ de NaNO_3), fixando-se o pH, as concentrações dos metais nas suspensões de 100 mg.L^{-1} de MP. Foram escolhidos dois valores de concentrações dos cátions, para melhor observação deste efeito. As FIGs. 11 e 12 mostram os resultados da influência da força iônica no sistema de adsorção de cobre, a pH 7, sendo que a porcentagem de metal adsorvido foi calculada pela equação 20:

$$\%Me_{ads} = [(Me_{total} - [Me]_{diss})/Me_{total}] \times 100 \quad (20)$$

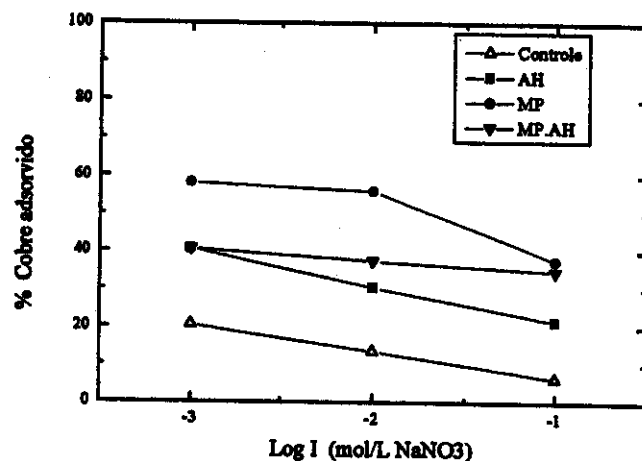


FIG. 11 - Efeito da força iônica (I) na adsorção dos cátions de cobre para, $Cu_{total} = 1,200 \text{ mg.L}^{-1}$ ($18,89 \text{ } \mu\text{mol.L}^{-1}$), a pH 7, em 100 mg.L^{-1} de MP e 10 mg.L^{-1} de AH.

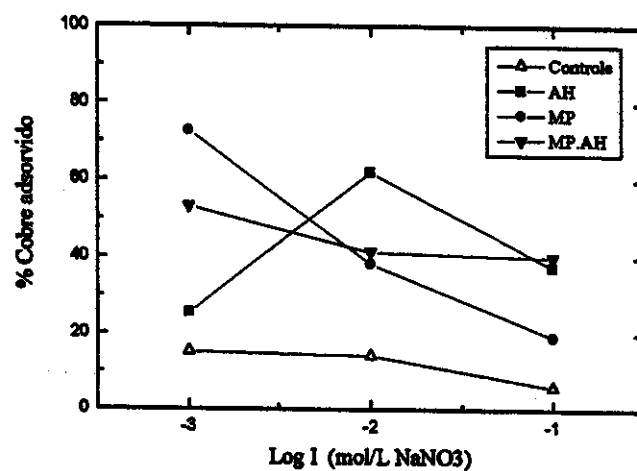


FIG. 12 - Variação da quantidade de cobre adsorvido em função da força iônica, para $Cu_{total} = 6,002 \text{ mg.L}^{-1}$ ($94,44 \text{ } \mu\text{mol.L}^{-1}$), a pH 7, em 100 mg.L^{-1} de MP e 10 mg.L^{-1} de AH.

Da mesma forma, as FIGs. 13 e 14 apresentam os resultados obtidos para a adsorção do chumbo, a pH 6.

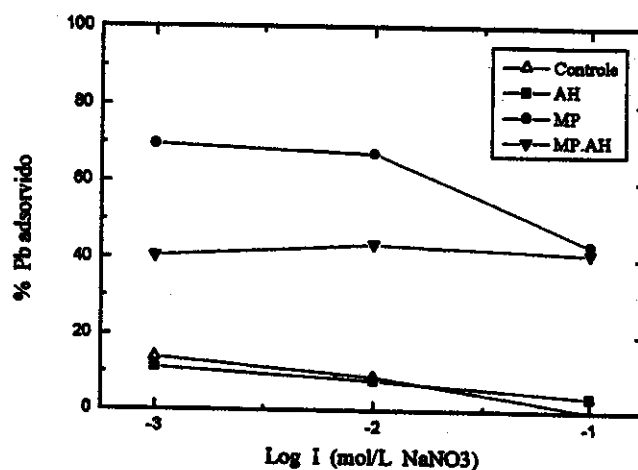


FIG. 13 - Influência da força iônica sobre a adsorção do chumbo, para $Pb_{total} = 1,200 \text{ mg.L}^{-1}$ ($5,792 \text{ } \mu\text{mol.L}^{-1}$), a pH 6, em 100 mg.L^{-1} de MP e 10 mg.L^{-1} de AH.

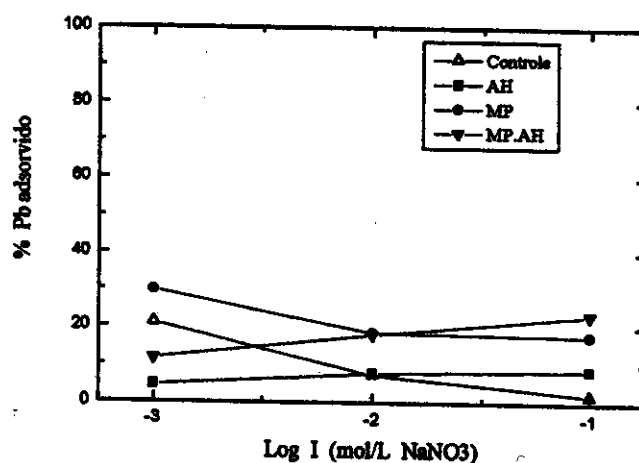


FIG.14 - Efeito da força iônica sobre a adsorção do chumbo, para $Pb_{total} = 6,000 \text{ mg.L}^{-1}$ ($28,96 \text{ } \mu\text{mol.L}^{-1}$), a pH 6, em 100 mg.L^{-1} de MP e 10 mg.L^{-1} de AH.

Observando estas figuras (FIGs. 11 a 14), nota-se que para a maior parte das amostras o aumento da força iônica resultou em uma queda na quantidade de metal adsorvido, sendo o efeito mais acentuado para a amostra com maior concentração de cobre total, na ausência de ácido húmico (FIG. 12, MP). O processo de adsorção foi diferente, de uma concentração total menor, para uma concentração total maior de cátions; as amostras de chumbo de concentrações maiores (FIG. 14) apresentaram menores variações de adsorção. As suspensões contendo a substância húmica (MP.AH) mostraram poucas diferenças de adsorção, para os dois metais.

Outros estudiosos também encontraram resultados semelhantes à este trabalho. Kinniburgh et alii (1996) verificaram que diminuindo a força iônica de 0,1 para 0,01 mol.L⁻¹ de KNO₃ houve um acréscimo significativo de cádmio ligado, a pH 4 e a pH 6, em amostras contendo ácido húmico purificado de turfa, enquanto que para cobre, em vários valores de pH, aumentou levemente a quantidade de metal ligado. Zhu e Alva (1993) observaram um leve decréscimo na adsorção de zinco, mas um efeito pequeno da força iônica, sobre a adsorção do cobre, em amostras de solo, a pH em torno do neutro e 5,0 a 30 mmol de K⁺ (K₂SO₄). Bartschat e alii (1992) estudando um modelo para interações de substâncias húmicas, nas titulações de cobre e de íons hidrogênio, repararam um efeito maior da força iônica, nas titulações do metal, do que nas titulações de pH. Cabaniss e Shuman (1988) encontraram um aumento na concentração de cobre não ligado à ácido fúlvico, variando a força iônica de 0,01 a 0,10 mol.L⁻¹ de NaClO₄, a pH 7 e em 5 mgC.L⁻¹ de COD.

Estes mesmos pesquisadores que investigaram a influência da força iônica em sistemas contendo espécies adsorventes, tanto em substâncias orgânicas naturais como em partículas sólidas em suspensão, sugerem que as interações envolvidas entre cátions metálicos e sítios de ligação de superfícies adsorventes sejam enfraquecidas em força iônica maior, e relacionam isto com a atração eletrostática.

Tipping (1993) que investigou as interações entre baixas quantidades de metais, como cobre e cádmio, e material similar ao ácido fúlvico, em forças iônicas baixas e altas (0,003 e 0,5 mol.L⁻¹ de NaNO₃, na faixa de pH 4 a 9), mostrou que a atração eletrostática, responsável pela afinidade entre essas moléculas orgânicas e os íons divalentes, diminuiu com o aumento da força iônica. Essa diferença na atração eletrostática é proveniente de

mudanças nos coeficientes de atividades dessas superfícies, produzindo variações na carga elétrica residual da molécula húmica.

Susetyo et alii (1990), ao desenvolverem um modelo estatístico para as interações íons metálicos/substâncias húmicas, onde realizaram titulações com Eu^{3+} , verificaram que o aumento da força iônica (em $I = 0,001; 0,01$ e $0,10 \text{ mol.L}^{-1}$ de NaCl , a pH 6,4) provocou um decréscimo nas concentrações das espécies desses íons ligados às moléculas húmicas. Isto em outras palavras, significa que aumentou a concentração do cátion na fase aquosa do sistema. Esses pesquisadores enfatizaram que tal decréscimo não decorria de um efeito de competição de íons Na^+ (similar à competição de próton), para ocupar o mesmo grupo de sítios de ligação metal/substância húmica, mas era uma consequência apenas de efeitos eletrostáticos.

Outros pesquisadores têm se baseado nessas teorias envolvendo a atração eletrostática, para explicarem o efeito da força iônica, nos sistemas de adsorção.

De acordo com estes argumentos, as amostras que indicaram diminuições nas quantidades de metais adsorvidos, com o aumento da força iônica, podem também terem sofrido mudanças, relacionadas com variações de cargas elétricas residuais, nas superfícies dos seus sólidos. Nesses experimentos, após as forças iônicas serem ajustadas, foram permitidos tempos de 24 h, a fim da estabilização das suspensões, para depois serem adicionados os cátions estudados. Pode-se admitir que essas mudanças nas características químicas das superfícies se devem a tendência de saturação dos sítios de ligação com respeito aos eletrólitos Na^+ e NO_3^- , usados nos ajustes, onde isto dificultaria a penetração e a interação dos cátions metálicos com os mesmos sítios, tendo como consequência o aumento desses cátions no meio aquoso (Pagenkopf, 1978). Na presença da substância húmica (condição MP.AH, FIGs. 11 a 14) este efeito tende a ser minimizado por causa do tamanho das moléculas e do caráter coloidal no meio em que se encontram.

4. 3. 2. Mudanças na concentração de carbono orgânico dissolvido (COD)

Também foram determinadas as concentrações de COD, para examinar a extensão do efeito da força iônica sobre as moléculas da matéria orgânica dissolvida. Os experimentos foram realizados na ausência dos cátions metálicos (FIG. 15) e na presença de cobre (FIG. 16) e de chumbo (FIG.17).

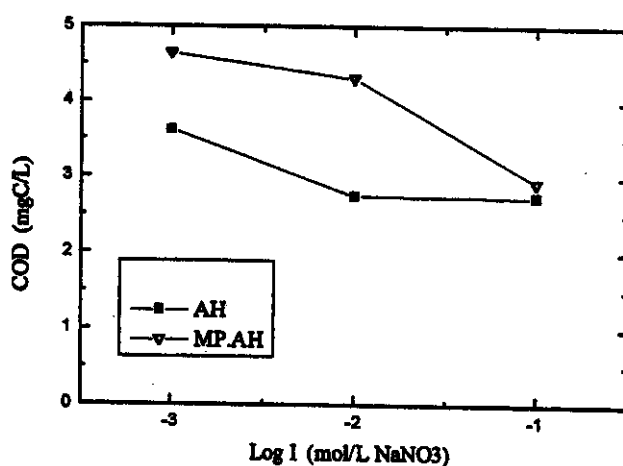


FIG. 15 - Influência da força iônica na matéria orgânica dissolvida, na ausência dos íons metálicos, a pH 7; *AH* - solução de 10 mg.L⁻¹ de ácido húmico; *MP.AH* - suspensões de 100 mg.L⁻¹ com o mesmo ácido.

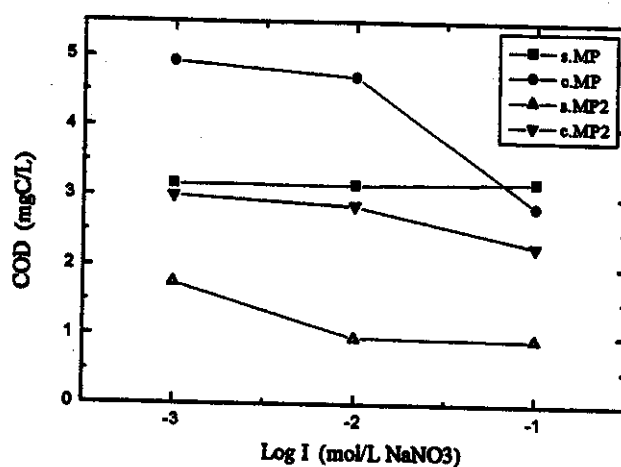


FIG. 16 - Efeito da força iônica no COD, na presença de cátions cobre, a pH 7. Sendo *s.MP* e *c.MP* para $1,200 \text{ mg.L}^{-1}$ ($18,89 \text{ } \mu\text{mol.L}^{-1}$) de cobre total, sem e com 100 mg.L^{-1} material particulado, respectivamente; *s.MP2* e *c.MP2* referem-se a $6,002 \text{ mg.L}^{-1}$ ($94,44 \text{ } \mu\text{mol.L}^{-1}$) de cobre total; 10 mg.L^{-1} de AH.

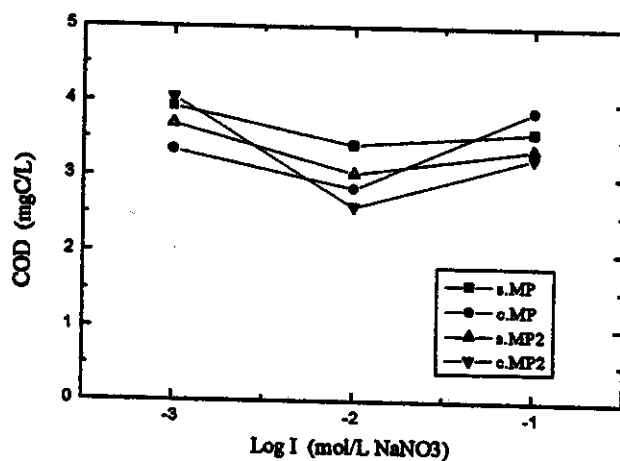


FIG. 17 - Variação do COD em função da força iônica, na presença de chumbo, a pH 6. *s.MP* e *c.MP* - para $1,200 \text{ mg.L}^{-1}$ ($5,792 \text{ } \mu\text{mol.L}^{-1}$) de chumbo total, na ausência e na presença de 100 mg.L^{-1} material particulado, respectivamente; *s.MP2* e *c.MP2* - para $6,000 \text{ mg.L}^{-1}$ ($28,96 \text{ } \mu\text{mol.L}^{-1}$) de chumbo total e 10 mg.L^{-1} de AH.

Observa-se que a matéria orgânica dissolvida tende a ser removida do meio aquoso, visto que a maioria das amostras apresentou diminuições nos valores de COD, tanto na ausência do metal estudado (FIG. 15), como na presença de cobre (FIG. 16); para as amostras contendo chumbo (FIG. 17), as mesmas indicaram poucas variações.

Estes resultados para variações de COD são compatíveis com os achados de Kilduff et alii (1996), onde foram investigadas as adsorções de ácido húmico (extraído de solo) e de um polímero sintético, por carbono ativado, sendo que verificaram um aumento na adsorção do ácido orgânico, com força iônica crescente e atribuíram isto, em parte, a uma diminuição no tamanho das macromoléculas em solução, antes do processo de adsorção.

De modo geral, as interações da substância húmica diminuem quando cresce a concentração de sal (Carter e Suffet, 1982; Schlaufman e Morgan, 1993). A tendência de remoção dessas macromoléculas polieletrólíticas, como o ácido húmico, também está associada à atração eletrostática, por terem superfícies eletricamente carregadas. Em altos valores de força iônica, esses polieletrólitos passam a ter configurações de espirais, no meio aquoso (Stumm e Morgan, 1996).

4.4. EFEITO DO pH

4.4.1. Influência do pH nos processos de adsorção das espécies

Para a maioria das águas naturais, os valores de pH se situam geralmente em uma faixa estreita de pH entre 6 a 9, sendo as composições dessas águas influenciadas por interações entre ácidos e bases. Concentrações de íons H^+ são altamente significantes em todas as reações químicas associadas com formações, alterações e dissoluções de minerais, como também, em atividades biológicas, como fotossíntese e respiração da biota. O pH da solução determinará a direção do processo de alteração do sistema (Stumm e Morgan, 1996).

A adsorção de cátions metálicos é bastante influenciada pelo pH do meio, através de uma competição entre íons H^+ e os cátions, pelos sítios de ligação das superfícies adsorventes de diferentes materiais, onde o pH tem sido considerado a variável principal do sistema (Cabaniss e Shuman, 1988; Tessier et alii, 1989; Msaky e Calvet, 1990; Tien e Huang, 1991; Fu et alii, 1992; Young e Harvey, 1992; Coughlin e Stone, 1995; Dimitrova, 1996; Wang e Benoit, 1996; Wang et alii, 1997; Chen et alii, 1997; Xia et alii, 1997). Essa dependência do pH é prevista pela lei de ação das massas (equações 1 e 2, página 19). Por se tratar de adsorção de cátions, pode-se esperar que o processo ocorrerá na faixa de pH onde a superfície encontra-se negativamente carregada.

Para avaliar a influência do pH no sistema de adsorção dos cátions estudados, esta pesquisa investigou o pH na faixa de 3,0 a 10, mantendo-se constante a força iônica ($I = 0,001 \text{ mol.L}^{-1}$ de NaNO_3) e a concentração de metal ($6,000 \text{ mg.L}^{-1}$) nas amostras das soluções e das suspensões do material particulado.

O efeito do pH na adsorção de cátions de cobre (FIGs. 18 e 19) mostra que a porcentagem de metal adsorvido (calculado conforme equação 20) salta de 10 até 80%, aproximadamente, em uma estreita faixa do pH (entre os pH 6,0 a 7,5). Isto é concordante com os comentários de Balistrieri e Murray (1982) e de Lion et alii (1982), a respeito dessa tendência de aumento brusco da adsorção de traços de metais, em uma faixa de uma a duas unidades de pH. Nessa estreita faixa de pH, observa-se que as curvas para as suspensões (MP e MP.AH; 1000 mg.L^{-1} de MP) encontram-se mais separadas das curvas para as soluções (Controle e AH) (FIG. 19), com relação às curvas de adsorção para 100 mg.L^{-1} (FIG. 18); isto se deve a um aumento de cobre adsorvido, com o acréscimo da quantidade de sólidos em suspensão.

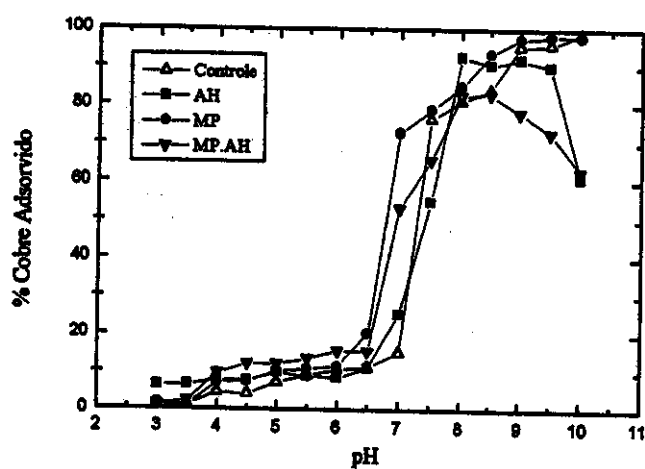


FIG. 18 - Influência do pH sobre a adsorção dos cátions de cobre para 100 mg.L⁻¹ de MP. $Cu_{total} = 94,44 \mu\text{mol.L}^{-1}$ (6,000 mg.L⁻¹), 10 mg.L⁻¹ de AH e I = 0,001 mol.L⁻¹ de NaNO₃.

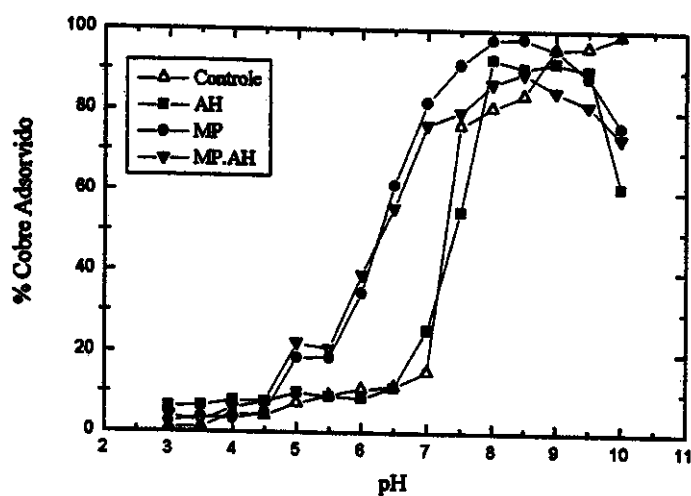


FIG. 19 - Efeito do pH sobre a adsorção do cobre; para 1000 mg.L⁻¹ de MP. $Cu_{total} = 94,44 \mu\text{mol.L}^{-1}$ (6,000 mg.L⁻¹), 10 mg.L⁻¹ de AH e I = 0,001 mol.L⁻¹ de NaNO₃.

Em torno do pH 5, ocorre uma fraca adsorção do metal, devido a uma considerável presença de sítios protonados nessas superfícies. A remoção de cátions, do meio aquoso, cresce à medida em que aumenta o pH; isto é também acompanhado por um processo de hidrólise dos cátions do metal aquoso, que tendem a precipitar a pH acima de 8. Elliot et alii (1986) enfatizaram a dificuldade de distinguir os processos de adsorção e precipitação, em certas situações. A influência da substância húmica é notada no pH acima de 8, quando tende para um aumento de metal dissolvido, porque nesta faixa de pH alcalino ocorre um acréscimo de cargas negativas, nos sítios das moléculas húmicas, aumentando as atrações intermoleculares repulsivas, por conseguinte, permitindo que essas macromoléculas permaneçam dispersas no meio aquoso, alterando a mobilidade dos íons metálicos (Tipping, 1988; O'Melia e Weilenmann, 1989; Fitch e Du, 1996; Stumm e Morgan, 1996); além disso, nessa faixa de pH os íons cobre tendem também a formar hidróxo-complexos (FIG.20). Esta influência também foi observada por Waller e Pickering (1990) em sistemas de adsorção de cobre e ácido húmico, por resinas trocadoras de íons.

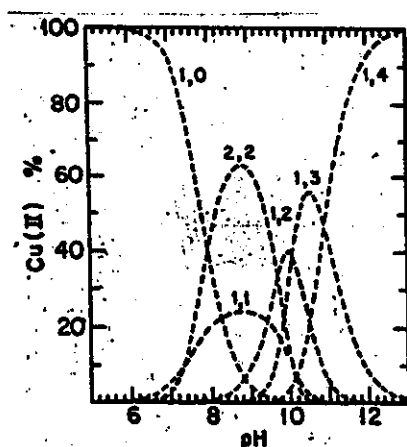


FIG. 20 - Distribuição das espécies da hidrólise do cobre (II) (Baes e Mesmer, 1976). Onde 1,0 representa Cu^{2+} ; e sucessivamente, 2,2 - $\text{Cu}_2(\text{OH})_2^{2+}$; 1,1 - CuOH^+ ; 1,2 - $\text{Cu}(\text{OH})_2$; 1,3 - $\text{Cu}(\text{OH})_3^-$; 1,4 - $\text{Cu}(\text{OH})_4^{2-}$. Para $I = 1,0 \text{ M}$ e $[\text{Cu}^{2+}] = 10^{-5} \text{ M}$.

A variação do pH produziu aspectos bem diferentes no processo de adsorção de chumbo (FIGs. 21 e 22), com relação à cobre. Ocorreu um aumento brusco da adsorção de cátions numa estreita faixa de pH, somente para as amostras Controle e MP (FIG. 21), sendo as primeiras, soluções do metal, portanto, um efeito devido apenas a hidrólise dos cátions; e as segundas, suspensões do material particulado, onde pode ter ocorrido o processo de adsorção acompanhado de hidrólise (Elliot et alii, 1986). Para as suspensões MP.AH (contendo ácido húmico), o aumento da adsorção foi gradual, algo acima de 0% a um máximo de 60 % de adsorção, portanto, bastante influenciadas pela presença das macromoléculas orgânicas; as amostras AH, ao contrário, não sofreram aumento gradual de adsorção, onde o a remoção de cátions saltou de quase 0% para um pouco mais de 40% , permanecendo nesse patamar, até pH 10.

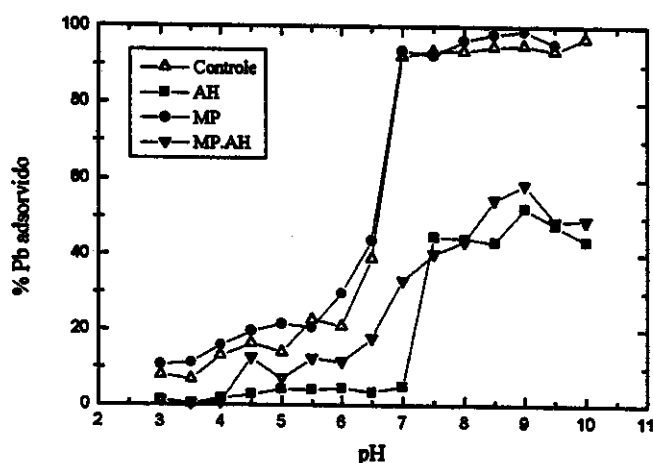


FIG. 21 - Quantidade de chumbo adsorvido em função do pH para 100 mg.L⁻¹ de MP. Pb_{total} = 28,96 µmol.L⁻¹ (6,000 mg.L⁻¹), 10 mg.L⁻¹ de AH e I = 0,001 mol.L⁻¹ de NaNO₃.

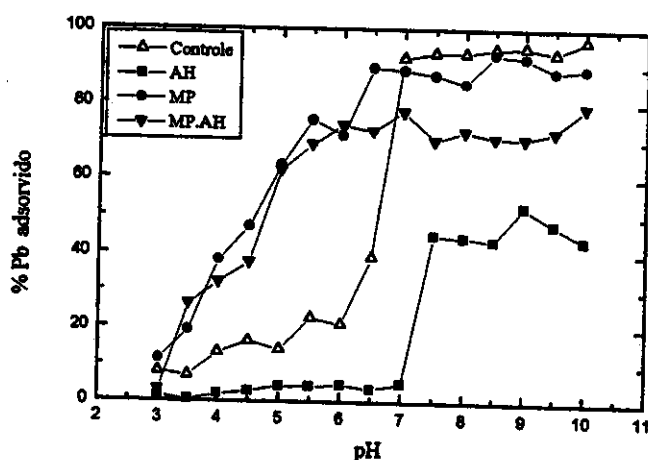


FIG. 22 - Efeito do pH sobre a adsorção de cátions de chumbo para 1000 mg.L⁻¹ de MP. Pb_{total} = 28,96 µmol.L⁻¹ (6,000 mg.L⁻¹), 10 mg.L⁻¹ de AH e I = 0,001 mol.L⁻¹ de NaNO₃.

Para amostras de suspensões com maiores concentrações de material particulado (FIG. 22), o processo de adsorção mostra-se significativo, já na faixa de pH ácido, aumentando de modo consistente até 90% (para amostras MP), aproximadamente, no intervalo de pH de 3,0 a 6,0; e para as amostras MP.AH. até 70%, na mesma faixa de pH, um decréscimo relacionado à presença da substância húmica. Pode-se afirmar que, neste caso, aumentando-se 10 vezes a quantidade de material particulado nessas suspensões, cresce a porcentagem de chumbo removido do meio aquoso, porém dependendo muito do pH. Acima do pH 6,0, a presença da matéria orgânica influencia bastante no processo de adsorção do chumbo, comparado com suas suspensões na ausência de ácido húmico e, também, com relação à adsorção do cobre, nessas mesmas condições.

Essas observações têm sido semelhantes em outros estudos de adsorção de chumbo. Smith et alii (1996) verificaram que ligantes complexantes, como EDTA e ácido oxálico influenciavam na adsorção de chumbo por mineral argiloso, onde ocorreu um pequeno decréscimo na adsorção do metal, no pH maior que 6 e uma significativa diminuição no pH em torno de 4,5, sendo esses efeitos atribuídos a alterações nas propriedades superficiais do material adsorvente. Wang e Benoit (1996) notaram uma correlação positiva entre cátions

de chumbo e carbono orgânico (COD) dissolvidos e isto foi associado aos coloides orgânicos, sendo que um efeito direto de COD sobre a mobilidade do chumbo estava na formação de complexos orgânicos de chumbo dissolvidos e chumbo coloidal orgânico. Waller e Pickering (1993) observaram que no pH acima de 8, ocorreu um aumento da labilidade de chumbo, devido possivelmente à formação de espécies de complexos hidroxilados, em sistemas contendo a substância húmica e resinas trocadoras de cátions. Devido a uma tendência de uma certa espécie do metal (FIG. 23) ser dominante em um dado pH, isto também vai afetar o processo de adsorção, no sentido de maior ou menor remoção do cátion metálico do meio aquoso. Na faixa de pH 3 a 6, o Pb^{2+} se apresenta como a espécie dominante; nesta faixa de pH, a adsorção do cátion é observada nas suspensões, de modo mais acentuado para 1000 mg.L^{-1} de MP. A pH maior que 6 ocorre uma tendência para a formação das espécies de compostos hidroxilados de Pb^{2+} , no meio aquoso concomitante com o processo de sorção pelo MP.

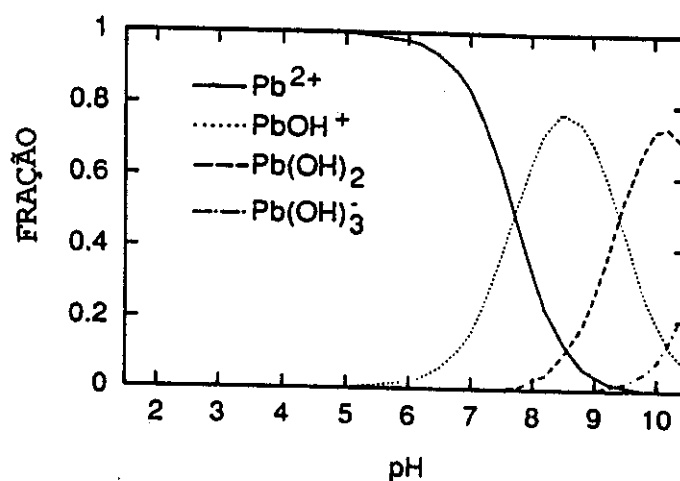


FIG. 23 - Distribuição das espécies da hidrólise do chumbo (II) (Smith et alii, 1996).

4.4.2. Variações do pH e o efeito da matéria orgânica dissolvida

As medidas de carbono orgânico dissolvido (COD) foram efetuadas tanto para as amostras na ausência dos cátions estudados (FIG. 24), como na presença de cobre (FIG. 25) e chumbo (FIG. 26).

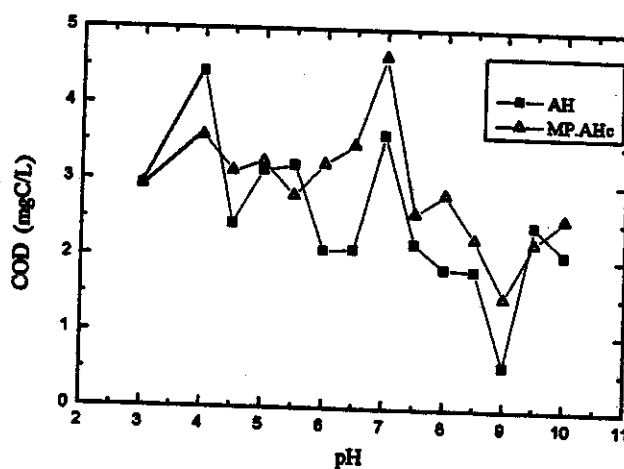


FIG. 24 - Efeito do pH sobre o COD para amostras na ausência dos cátions metálicos; *AH* - solução da substância húmica; *MP.AH* - suspensões de 100 mg.L⁻¹ de material particulado, 10 mg.L⁻¹ de ácido húmico; $I = 0,001 \text{ mol.L}^{-1} \text{ NaNO}_3$.

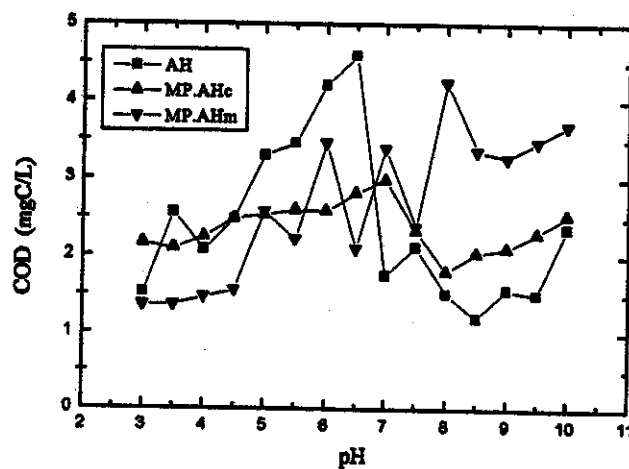


FIG . 25 - Variação de COD em função do pH, para amostras contendo cobre. $Cu_{total} = 94,44 \mu\text{mol.L}^{-1}$ ($6,000 \text{ mg.L}^{-1}$); *AH* - soluções de ácido húmico; *MP.AHc* e *MP.AHm* - suspensões na presença do mesmo ácido, para 100 e 1000 mg.L^{-1} , respectivamente.

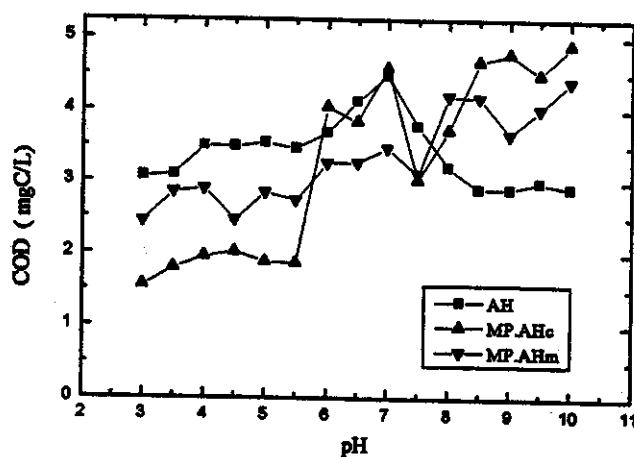


FIG. 26 - Variação de COD em função do pH, para amostras contendo $Pb_{tot} = 28,96 \mu\text{mol.L}^{-1}$ ($6,000 \text{ mg.L}^{-1}$); *AH* - soluções de ácido húmico; *MP.AHc* e *MP.AHm* - suspensões na presença do mesmo ácido, para 100 e 1000 mg.L^{-1} , respectivamente.

Apesar das flutuações nos valores de COD em função do pH, pode-se observar uma certa tendência de diminuição de COD para as suspensões MP.AHc e as soluções AH, na ausência dos cátions (FIG. 24), enquanto que na presença dos íons metálicos, esta situação torna-se um pouco diferente. Para o cobre (FIG. 25) ocorre uma tendência de crescimento de COD, até pH 6, e depois, no pH acima de 8. Na presença de chumbo (FIG. 26), a tendência de aumento de COD verifica-se para as suspensões, mas para as soluções de ácido húmico, os valores de COD crescem até pH 6 e tornam-se quase constantes, no pH acima de 8. Essa tendência pode estar relacionada com as atrações intermoleculares repulsivas das macromoléculas húmicas, tornando o meio coloidal e, com isso, alterando as condições de mobilidades dos cátions. Portanto, estes resultados para COD confirmam aquela tendência de diminuição de adsorção dos cátions, nessa mesma faixa de pH.

Para um ambiente aquático natural, onde a presença da matéria orgânica dissolvida promove um aumento na mobilidade dos cátions dissolvidos, como os de cobre e chumbo, isto pode resultar em sérias implicações de toxicidade destes metais à biota desse ambiente.

4.4.3. O coeficiente de distribuição em função do pH

O coeficiente de distribuição ou de partição (K_d) tem sido amplamente empregado, para descrever a distribuição dos íons metálicos entre as fases sólidas e aquosas, em diversos sistemas de adsorção, sendo considerado um parâmetro muito importante em modelagem geoquímica e na avaliação do impacto de substâncias poluentes. Este coeficiente é dependente das condições do meio, como pH, força iônica, natureza dos sólidos, dentre outros fatores, por isso, este parâmetro é considerado condicional ou aparente, servindo para fornecer informações empíricas, a cerca da distribuição do íon metálico (Honeyman e Leckie, 1986; Valenta et alii, 1986; Honeyman e Santschi, 1988; Benoit et alii, 1994; Sung, 1995; Lee et alii, 1996; Turner, 1996; Grassi et alii, 1997; Shi et alii, 1997).

Neste trabalho foi usado a seguinte expressão (Equação 21) para calcular os valores do coeficiente de distribuição, a cada pH:

$$K_d = C_p / (C_d \cdot \text{TSS}) \quad (21)$$

Onde C_p e C_d são as concentrações de metal adsorvido (calculado pela equação 19) e de metal dissolvido ($\mu\text{mol.L}^{-1}$), respectivamente; TSS a quantidade de material particulado em suspensão (kg.L^{-1}); sendo K_d em L.kg^{-1} .

Os dados dos coeficientes de distribuição, calculados pela equação 21, foram colocados em função do pH, para cobre (FIG. 27) e chumbo (FIG. 28).

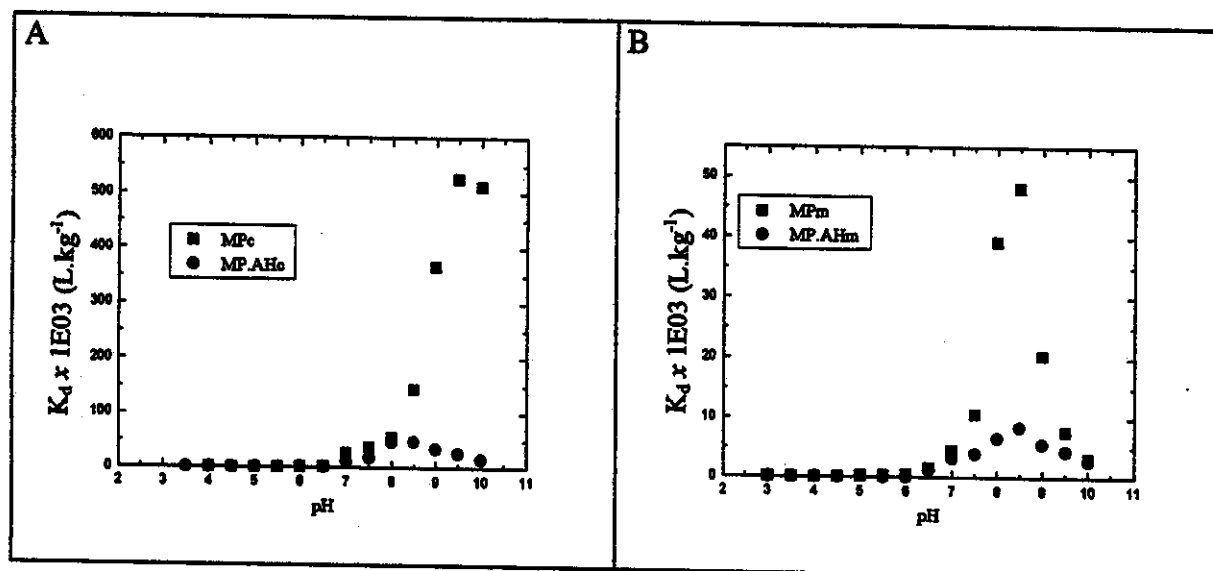


FIG. 27 - Efeito do pH no coeficiente de distribuição do cobre; para as suspensões de 100 mg.L^{-1} (A) e 1000 mg.L^{-1} (B) de material particulado. *MP* e *MP.AH* - na ausência e na presença da substância húmica, respectivamente.

Para o cobre (FIG. 27) o coeficiente de distribuição aumenta acentuadamente (para amostras MP) com o pH, a partir do pH 7 e permanece assim até pH 9,5 ($K_d = 5,27 \times 10^5 \text{ L.kg}^{-1}$), depois, diminui um pouco a pH 10 (FIG. 27 A; 100 mg.L^{-1} de MP). Ao se aumentar a concentração de material particulado (1000 mg.L^{-1} , FIG. 27 B), o efeito se repete, porém,

K_d alcança um valor máximo a pH 8,5 ($K_d = 4,81 \times 10^4 \text{ L.kg}^{-1}$) e diminui até pH 10. Este crescimento de K_d , nesta faixa de pH, deve-se, em parte, à hidrólise do cátion metálico, associada ao processo de adsorção. Quanto às amostras das suspensões contendo ácido húmico (MP.AH), as mesmas tiveram valores de K_d bem reduzidos ($K_d = 4,83 \times 10^4 \text{ L.kg}^{-1}$, a pH 8,5, em 100 mg.L^{-1} e $K_d = 8,42 \times 10^3 \text{ L.kg}^{-1}$, no mesmo pH, em 1000 mg.L^{-1}), indicando uma forte influência da matéria orgânica, resultando em grandes quantidades de frações de cátions dissolvidos na fase aquosa do sistema.

Nas amostras contendo chumbo, os valores do coeficiente de distribuição (FIG.28 A; 100 mg.L^{-1} de MP) alcançaram um máximo a pH 9 ($K_d = 8,60 \times 10^5 \text{ L.kg}^{-1}$), para as amostras MP, na faixa de pH de 7 a 10, de modo similar aos valores para cobre em 1000 mg.L^{-1} de MP (FIG. 27 B). Os valores de K_d foram dispersos, sem indicar tendências, para as suspensões de 1000 mg.L^{-1} de MP (FIG. 28 B); isto pode ser devido ao tipo de processo de adsorção do metal, onde se verificou uma ascendente relação da quantidade de chumbo adsorvido com a variação do pH (FIG. 22, amostras MP), desde pH 3 até pH 6,5, processo diferente dos outros tipos de adsorções, nas mesmas condições, em que ocorreram grandes saltos nas porcentagens de adsorção, numa estreita faixa do pH.

A influência da matéria orgânica dissolvida diminuiu bastante os valores de K_d , de modo similar aos resultados obtidos para cobre (FIG. 27; com valores máximos de $K_d = 48,3 \times 10^3 \text{ L.kg}^{-1}$, em suspensões de 100 mg.L^{-1} de MP e $K_d = 8,43 \times 10^3 \text{ L.kg}^{-1}$, em 1000 mg.L^{-1} de MP, ambos a pH 8,5). E da mesma forma para chumbo (FIG. 28; $K_d = 14,1 \times 10^3$, em 100 mg.L^{-1} de MP e $K_d = 1,41 \times 10^3$, em 1000 mg.L^{-1} de MP, ambos a pH 9,0).

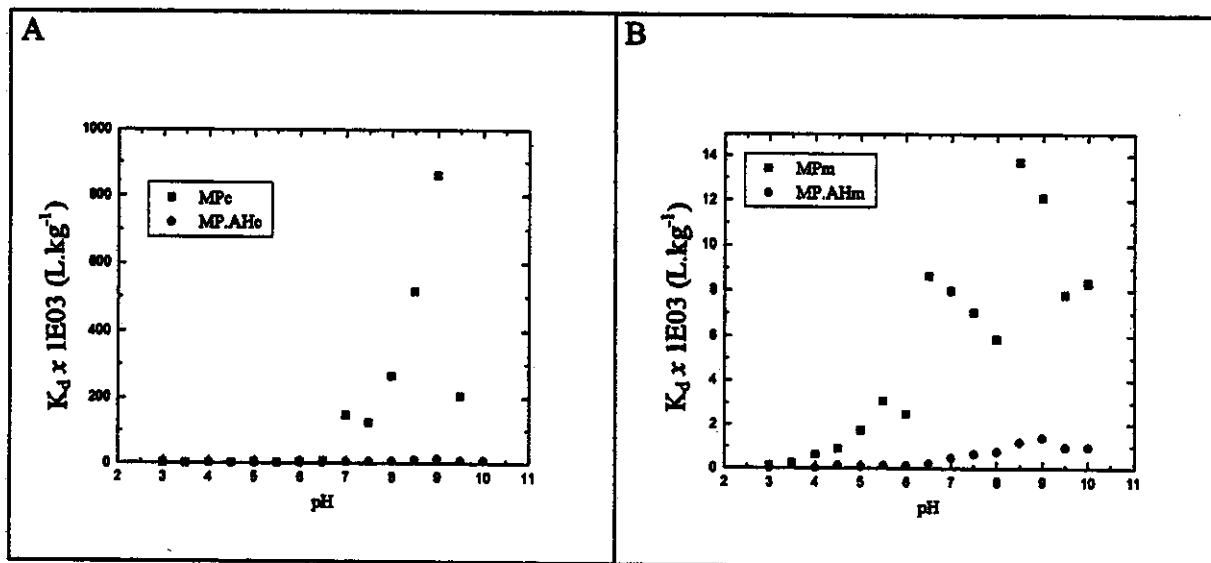


FIG. 28 - Influência do pH no coeficiente de distribuição do chumbo; para as suspensões de 100 mg.L⁻¹ (A) e 1000 mg.L⁻¹ (B) de material particulado. MP e MP.AH - na ausência e na presença da substância húmica, respectivamente.

Os valores do coeficiente de distribuição também são influenciados pelo “efeito de concentração de sólidos”, já discutido na seção 4.2.3 (página 34, desta tese), onde vale destacar algumas causas para esse efeito: A equação 21 usada nos cálculos de K_d também foi dividida por 100 e por 1000; o aumento das áreas superficiais, como também o crescimento das formas coloidais dos íons metálicos. Os colóides por serem partículas bem menores (da ordem de 0,001 a 0,400 μm) do que aquela medida (geralmente, 0,45 μm), usada para definir material particulado, podem ser englobados na fração de material dissolvido, e, assim, diminuir a relação da distribuição do íon metálico (Benoit et alii, 1994).

O coeficiente de distribuição mostrou que a presença da matéria orgânica afeta drasticamente a relação de distribuição do íon metálico no sistema, contribuindo para um grande aumento das formas dissolvidas dos íons metálicos. Essas formas, por sua vez, estão diretamente relacionadas com frações de cátions livres e, também, coloidais. São justamente as frações de cátions livres, as formas das espécies quimicamente ativas que, se presentes em

certas concentrações em um meio aquático natural, resultam em grandes prejuízos de toxicidade para esse ambiente.

4.4.3.1. Tratamento de dados dos coeficientes de distribuição

A fórmula de K_d (Equação 21) fornece valores experimentais para a distribuição dos íons metálicos a cada pH, porém, pode-se deduzir uma expressão matemática para esses coeficientes levando-se em consideração as equações do equilíbrio químico do sistema, onde a razão de distribuição (D) é utilizada para representar de modo mais amplo, as diferentes formas de interações dos cátions metálicos, entre duas fases nas suspensões do material particulado (Laitinen e Harris, 1975; Casas e Rodriguez, 1984; Carvalho, 1993):

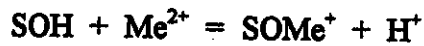
$$D = \Sigma \{Me\}_{ads} / \Sigma [Me]_{diss} \quad (22)$$

Sendo $\Sigma \{Me\}_{ads}$ a concentração total de cátions adsorvidos pelas superfícies, enquanto que $\Sigma [Me]_{diss}$ fornece a concentração total de íons metálicos dissolvidos na fase aquosa, sob diversas formas. Para um cátion divalente tem-se:

$$\Sigma [Me]_{diss} = [Me^{2+}]_{aq} + [MeOH^+]_{aq} \quad (23)$$

e outras formas hidrolisadas do cátion metálico, a depender do pH do meio (FIGs. 20 e 23), como também, complexos solúveis produzidos pelas interações entre os cátions e certos ânions, que por ventura possam estar presentes. Neste caso, pela equação 23, está se considerando o meio em torno do pH neutro (a pH 7 para Cu^{2+} e a pH 6 para Pb^{2+}).

Para o cátion adsorvido na superfície do material particulado, pode-se ter o seguinte equilíbrio:



representado pela constante de adsorção do cátion

$$K_{\text{SOMe}^+} = \frac{[\text{SOMe}^+][\text{H}^+]}{[\text{SOH}][\text{Me}^{2+}]} \quad (24)$$

Assumindo $\Sigma\{\text{Me}\}_{\text{ads}} = [\text{SOMe}^+]$ (Schindler, 1991; Sung, 1995; Lee et alii, 1996; Shi et alii, 1996; Hilton et alii, 1997) e substituindo na equação 22, junto com a concentração total de metal dissolvido (Equação 23), torna-se

$$D = \frac{[\text{SOMe}^+]}{[\text{Me}^{2+}]_{\text{aq}} + [\text{MeOH}^+]} \quad (25)$$

O seguinte balanço de massa pode exprimir a quantidade de sítios de ligações nas superfícies dos sólidos:

$$\text{SOH}_{\text{total}} = [\text{SOH}] + [\text{SO}^-] + [\text{SOMe}^+] \quad (26)$$

Também são incluídos a equação de equilíbrio ácido-base, para a segunda dissociação do próton do sítio superficial (Equação 2, página 19), onde a constante de dissociação (K_{a2}^{int} , Equação 5, páginas 21 e 23) é $6,03 \times 10^{-8}$, além das equações das formas hidrolisadas do cátion. Para Cu^{2+} a pH neutro, tem-se (Baes e Mesmer, 1976):

$$K_{\text{CuOH}^+} = \frac{[\text{CuOH}^+][\text{H}^+]}{[\text{Cu}^{2+}]} = 10^{-8,0} \quad (27)$$

De modo similar para Pb^{2+} :

$$K_{PbOH^+} = \frac{[PbOH^+][H^+]}{[Pb^{2+}]} = 10^{-7,7} \quad (28)$$

Explicitando os termos $[SOMe^+]$ (Equação 24), $[SOH]$ (Equação 26), $[SO^-]$ (Equação 5) e assumindo que o último termo da equação 29 pode ser negligenciado por ser muito pequeno, comparado com a quantidade de sítios das superfícies, chega-se a equação 30:

$$[SOH] = SOH_{total} - [SO^-] - [SOMe^+] \quad (29)$$

$$[SOMe^+] = K_{SOMe^+} \cdot [Me^{2+}] \cdot \frac{SOH_{total}}{[H^+] + K_{a2}^{int}} \quad (30)$$

Trocando o termo $[MeOH^+]$ na equação 23 e colocando em evidência o termo $[Me^{2+}]$:

$$\Sigma[Me]_{dim} = [Me^{2+}] \left(1 + \frac{K_{MeOH^+}}{[H^+]} \right) \quad (31)$$

Substituindo os termos da equação 22 pelos seus correspondentes membros das equações 30 e 31, além de eliminar e rearranjar os termos semelhantes, obtém-se a expressão geral para a razão de distribuição do sistema (Equação 32):

$$D = \frac{K_{SOMe^+} \cdot SOH_{total} \cdot [H^+]}{([H^+] + K_{a2}^{int}) ([H^+] + K_{MeOH^+})} \quad (32)$$

Assumindo que K_{SOMe^+} seja similar à K_d (Equação 21) obtido experimentalmente, para os cátions traços, a cada pH, visto que este coeficiente reflete a constante condicional de adsorção desses cátions. Também, alguns pesquisadores têm sugerido e utilizado os valores de K_d experimentais na expressão geral de D (ou K_d calculado) (Sung, 1995; Shi et alii, 1996; Hilton et alii, 1997). $SOH_{total} = 85,1 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$, onde este valor foi obtido pela

conversão do valor de N_s (número total de sítios ativos na superfície, calculado no item 4.1.1.B, página 23 desta tese) $2,45 \times 10^{-5}$ mol de sítios. m^{-2} , multiplicado pela área superficial $35,1 m^2.g^{-1}$ e pela quantidade de sólido usado na titulação ácido-base do material particulado $1,00 g.L^{-1}$. E $K_{ad}^{int} = 6,03 \times 10^{-8}$ (item 4.1.1.B, página 23). Assim, para cada valor de pH pode ser obtido o valor de D correspondente.

Os valores de D calculados são da ordem de 10^4 vezes os valores de K_d , para cobre e 10^3 vezes para chumbo. Isto deve-se aos fatores e parâmetros do equilíbrio do sistema, que fazem parte da equação 32.

Com o objetivo de comparar D com K_d , na faixa de pH em torno da neutralidade (pH 6,0 a pH 8,5), por envolver a maioria dos ambientes aquáticos, e, também, por K_d apresentar valores significativos nesta mesma faixa de pH (FIGs. 27 e 28), foram realizadas regressões lineares entre estes parâmetros, onde os resultados estão dispostos na TABELA 8 (Lee et alii, 1996; Wang et alii, 1997).

TABELA 8: Comparação entre os parâmetros D e K_d na faixa de pH entre 6,0 a 8,5.

Cátion	MP (mg.L ⁻¹)	Equação da Reta	R (Correlação)
Cu (II)	100	$D = 5,54 + 0,324 K_d$	0,917
Cu (II)	1000	$D = 0,914 + 0,418 K_d$	0,909
Pb (II)	100	$D = 207,3 + 3,413 K_d$	0,903

Não foram tratados os dados para as suspensões contendo a substância húmica, devido aos baixos valores de K_d , nem, para chumbo, nas suspensões de material particulado $1000 mg.L^{-1}$, por terem produzidos valores muito dispersos (FIG. 28 B). Observa-se que pelas equações da reta, a inclinação da mesma para Cu (II) nas suspensões de $1000 mg.L^{-1}$ é maior do que nas de $100 mg.L^{-1}$ de MP, o que era de se esperar, devido ao aumento de sítios superficiais e, por conseguinte, maior afinidade do metal pelo MP. Este parâmetro não é influenciado pelo “efeito concentração de sólidos” (páginas 34 e 56). As suspensões com Pb (II) apresentam maior valor de inclinação do que as mesmas com Cu (II) e, portanto, maior afinidade do chumbo pelo MP, compatível com o que foi observado pelas isotermas de adsorção (TABELA 6, página 34). Comparando-se os valores de correlação, estes são aproximadamente iguais, mostrando que a dependência entre D e K_d é similar nesses processos de adsorções.

4.5. Modelo de complexação na superfície para adsorção de traços de metais

Os modelos de complexação na superfície (do inglês, Surface Complexation Models - SCM) têm sido utilizados para descrever a adsorção de íons metálicos sobre as superfícies de minerais puros, especialmente, de óxidos de metais hidratados (alumina, Al_2O_3 ; hematita, Fe_2O_3 ; goetita, FeOOH , dentre outros). Em alguns poucos trabalhos, os pesquisadores têm aplicado estes modelos aos materiais naturais, como os solos e sedimentos, embora havendo insuficiência de dados específicos, para essas superfícies (Wen et alii, 1998).

Estes modelos assumem que as superfícies dos óxidos de metais hidratados se comportam como ácidos ou bases, mediante as variações do pH do sistema. O íon metálico presente na coluna d'água pode interagir com a superfície hidratada, por complexação (item 1.4 página 4) e essas reações podem ser descritas por equações da lei de ação das massas; além disso, esses modelos se baseiam na teoria de dupla camada elétrica, considerando que as cargas superficiais dos sítios ativos são bastante afetadas por mudanças de pH e força iônica do meio, resultando em variações na energia eletrostática de interação (Stumm e Morgan, 1996).

Alguns tipos de modelos de dupla camada elétrica são: Modelo de Capacitância Constante (Constant Capacitance Model - CCM), Modelo de Camada de Difusão (Diffuse Layer Model - DLM), Modelo de Tripla Camada (Triple Layer Model - TLM). As diferenças entre estes modelos estão nos tipos de parâmetros empregados, de acordo com a consideração do conceito de dupla camada elétrica.

O modelo de capacitância constante admite que todos os íons estejam adsorvidos nos planos da superfície do sólido adsorvente; é o tipo de dupla camada elétrica postulada por Helmholtz. Esse modelo necessita de um valor de capacitância, para o sistema.

No modelo de camada de difusão são assumidos dois planos na interface sólido/líquido, um plano sobre a superfície, para a adsorção de H^+ , OH^- e todas as espécies adsorvidas especificamente e um plano de camada de difusão (na fase da solução), à uma pequena distância, próximo da superfície, onde estariam todos os íons de cargas opostas (camada de difusão de Gouy-Chapman). Os complexos formados dos tipos "camadas

internas” e de “camadas externas” (item 1.4., página 4), entre sítios ativos e íons metálicos, podem estar distribuídos nesses dois planos, onde os primeiros tendem formar ligações covalentes fortes e os segundos, ligações fracas, não específicas. Esse modelo necessita dos valores das constantes de equilíbrio ácido-base para a superfície adsorvente (Dzombak e Morel, 1987).

O modelo de tríplex camada compreende três planos na interface sólido/líquido: Um plano na superfície, para adsorção de H^+ , OH^- e íons fortemente adsorvidos; um segundo plano próximo da superfície, para íons fracamente adsorvidos e um outro plano na camada de difusão, à uma pequena distância, próximo de espécies ionizadas. Esse modelo necessita de uma quantidade maior de parâmetros (dois valores de capacitâncias; constantes ácido-base e constantes relacionadas com os eletrólitos, para controle da força iônica do meio).

Para modelar os dados experimentais da adsorção de íons metálicos em função do pH, esta pesquisa usou o Programa de Computador FITEQL versão 4.0 (Herbelin e Westall, 1999). Esse programa se baseia na lei de ação das massas e em equações de balanço de material do equilíbrio químico, através de procedimentos de otimização por mínimos quadrados não lineares. Serve para determinar constantes de equilíbrio, ajustar os dados experimentais de adsorção, para cada valor de pH e produzir curvas de especiação dos cátions, para cada sistema. Esse programa fornece opções de tipos de modelos de dupla camada elétrica. Esta pesquisa optou pelo modelo de camada de difusão (DLM), por possuir os parâmetros necessários para ajustar os dados experimentais.

A TABELA 9 mostra os parâmetros usados no FITEQL, para ajustar os dados da adsorção de cobre (II) e chumbo (II) em função do pH.

No apêndice desta tese encontram-se os impressos com dados utilizados pelo programa (dados de entrada, páginas de A-III a A-V), contendo outros parâmetros sugeridos pelo próprio manual do usuário, de experimentos similares à aqueles a serem ajustados. E, como resposta (dados de saída, páginas de A-VI a A-XIX), os valores dos parâmetros modelados, para os quatro tipos de procedimentos de adsorção.

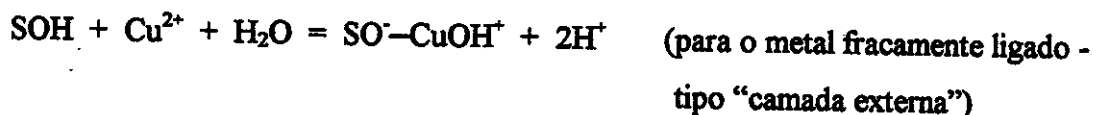
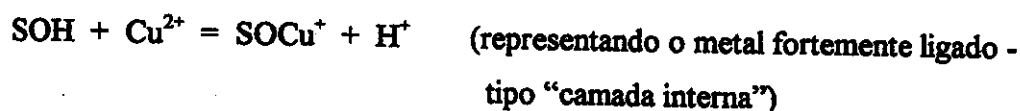
TABELA 9: Valores dos parâmetros usados no modelo de complexação na superfície.

	Concentração	log K
Área superficial específica	35,1 m ² .g ⁻¹	
Suspensão de MP	100 e 1000 mg.L ⁻¹	
Força iônica	0,001 mol.L ⁻¹ NaNO ₃	
Carga do eletrólito = 1		
SOH + H ⁺ = SOH ₂ ⁺		5,34 ^(b)
SOH = SO ⁻ + H ⁺		-7,22 ^(b)
Cobre (II) total	94,44 μmol.L ⁻¹	
Cu ²⁺ + H ₂ O = CuOH ⁺ + H ⁺		-8,00 ^(a)
Cu ²⁺ + 2H ₂ O = Cu(OH) ₂ (aq.) + 2H ⁺		-17,3 ^(a)
Chumbo (II) total	28,96 μmol.L ⁻¹	
Pb ²⁺ + H ₂ O = PbOH ⁺ + H ⁺		-7,70 ^(a)
Pb ²⁺ + 2H ₂ O = Pb(OH) ₂ (aq.) + 2H ⁺		-17,1 ^(a)

(a) - Constantes de hidrólise dos cátions (Baes e Mesmer, 1976);

(b) - Constantes (de formação) de dissociação intrínsecas de prótons, dos sítios ativos [item 4.1.1. (B), página 23].

A TABELA 10 apresenta os valores das constantes de formação dos complexos superficiais (também chamadas de constantes de adsorção intrínsecas), associadas às seguintes equações de equilíbrio, entre os sítios superficiais e os íons metálicos, calculados pelo FITEQL [Tabela 3, para constantes (log K) e Tabela 7.5.1, para desvio padrão (s), no apêndice]:



$$K_{XOCu^+} = K_{SOCu^+} = \frac{[SOCu^+][H^+]}{[SOH][Cu^{2+}]} \quad (33)$$

$$K_{YOCu^+} = K_{SOCuOH} = \frac{[SOCuOH][H^+]^2}{[SOH][Cu^{2+}]} \quad (34)$$

Sendo o mesmo para chumbo (II),

$$K_{XOPb^+} = K_{SOPb^+} = \frac{[SOPb^+][H^+]}{[SOH][Pb^{2+}]} \quad (35)$$

$$K_{YOPb^+} = K_{SOPbOH} = \frac{[SOPbOH][H^+]^2}{[SOH][Pb^{2+}]} \quad (36)$$

Os valores destas constantes mostram (TABELA 10) diferenças de diversas ordens de grandeza, quando se compara interações fortes com fracas, enquanto que estas diferenças foram minimizadas, de concentrações de 100 mg.L⁻¹ para 1000 mg.L⁻¹ de material particulado e mesmo cátion metálico. Para suspensões com maiores quantidades de sólidos, as interações tendem a aumentar, devido a um crescimento de sítios ativos superficiais, portanto, maiores valores para log K. Os íons chumbo apresentam maior afinidade pelo MP do que os íons cobre. Observações similares foram verificadas no estudo de isotermas de adsorção, destes cátions metálicos, com relação às constantes Langmuir (TABELA 6, página 34).

A TABELA 11 lista alguns valores das constantes de complexação na superfície de trabalhos de outros pesquisadores, que usaram o programa FITEQL. Esta pode ser comparada com a TABELA 10.

TABELA 10: Constantes de complexação na superfície (log K).

Espécie	100 mg.L ⁻¹ de MP	s	1000 mg.L ⁻¹ de MP	s
XOCu ⁺	3,231	0,295	3,662	0,293
YOCu ⁺	-3,092	0,035	-1,847	0,058
XOPb ⁺	4,705	0,311	5,002	0,350
YOPb ⁺	-2,988	0,085	0,4097	0,087

s - desvio padrão

TABELA 11: Outros valores de constantes de complexação na superfície.

Material	Metal	log K	Tipo de modelo	Referência
Sedimento	Cu ²⁺	-4,599	TLM	Wen et alii, 1998
Sedimento	Cu ²⁺	-3,30	n. c.	Wang et alii, 1997
	Pb ²⁺	-3,21		
Glauconita ^(a)	Pb ²⁺	3,32 ^(b)	TLM	Smith et alii, 1996
MnO ₂	Cu ²⁺	-3,79	TLM	Fu et alii, 1991

n. c. - não citou; (a) - mineral argiloso; (b) - metal ligado tipo "camada interna".

As Figuras 29A e 29B apresentam os resultados das modelagens dos dados experimentais, em termos de porcentagem de metal adsorvido em função do pH, para Cu(II), em suspensões de 100 mg.L⁻¹ e 1000 mg.L⁻¹ de material particulado, respectivamente. E de modo similar, as FIGs. 30A e 30B para Pb(II).

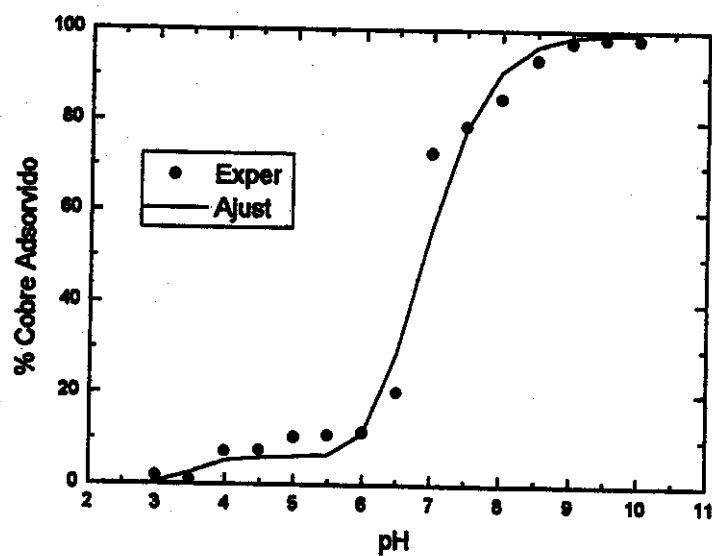


FIG. 29A

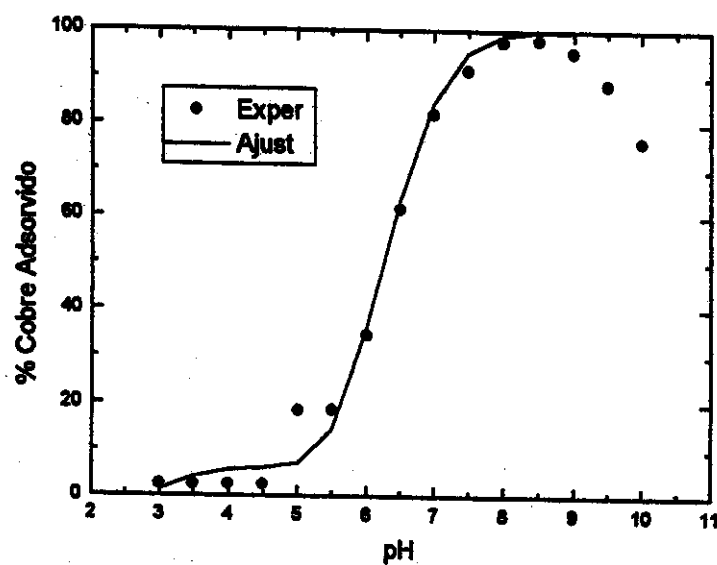


FIG. 29B

FIG. 29 - Modelagem de dados da adsorção de Cu(II), pelo modelo de complexação na superfície do tipo camada de difusão (DLM), para suspensões 100 mg.L^{-1} (A) e 1000 mg.L^{-1} (B) de MP. (*Exper*) e (*Ajust*): Valores experimentais e ajustados, respectivamente.

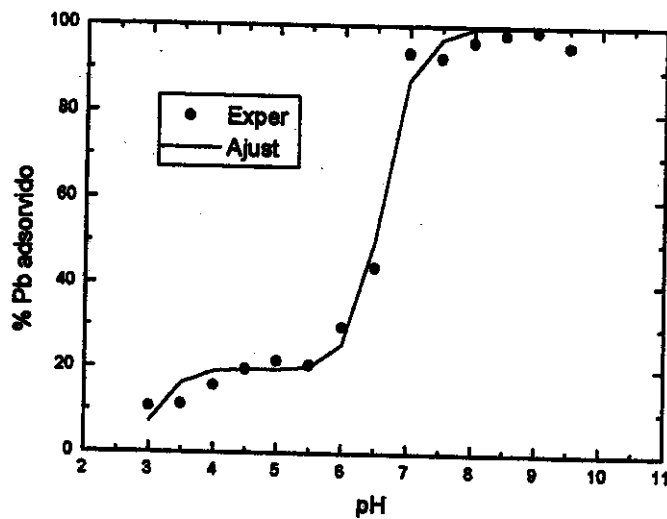


FIG. 30A

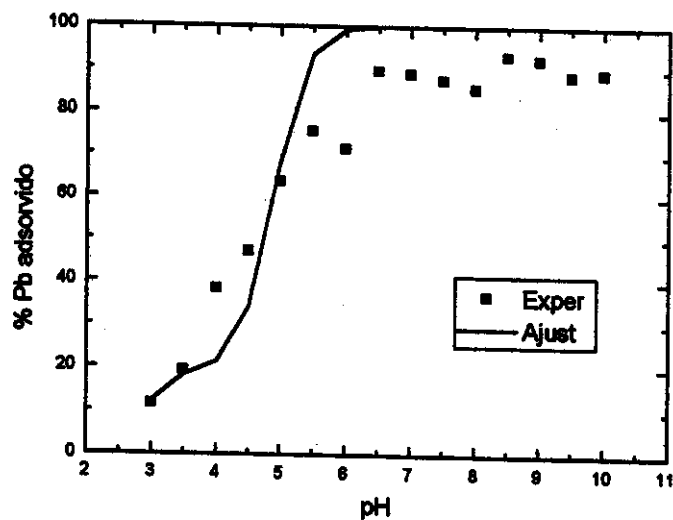


FIG. 30B

FIG. 30 - Modelagem de dados da adsorção de Pb(II), pelo modelo de complexação na superfície do tipo camada de difusão (DLM), para suspensões de 100 mg.L⁻¹ (A) e 1000 mg.L⁻¹ (B) de MP. (*Exper*) e (*Ajust*): Valores experimentais e ajustados, respectivamente.

Os valores dos dados ajustados foram encontrados a partir da soma das concentrações das espécies $XOMe^+$ e $YOMe^+$ (Tabelas 4.3, apêndice) e convertidos para porcentagem de metal adsorvido, em relação à concentração total de cátion metálico adicionado ao meio. Este procedimento deveu-se ao fato de que, experimentalmente, não se pode distinguir metal adsorvido ligado fortemente, do metal ligado fracamente à superfície do sólido.

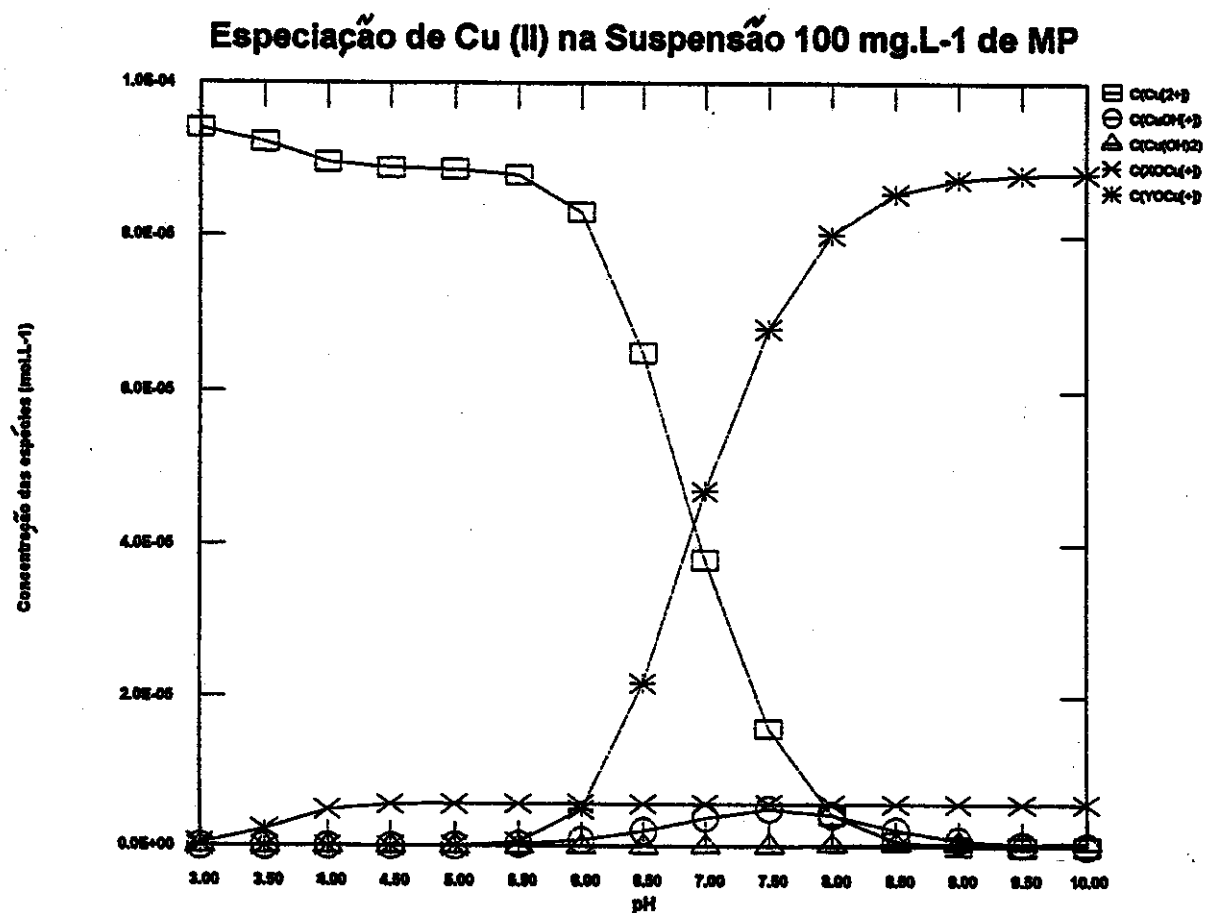
As curvas ajustadas confirmam tendências de adsorções significativas de cobre, a pH em torno de 7, enquanto que para chumbo, isto ocorre a partir do pH 4. Para cobre, quando se aumenta a concentração de material particulado (FIG. 29B), e a pH maior que 8,5, os pontos experimentais não são ajustados pelo modelo, pois os mesmos mudam daquela tendência de valores ascendentes, indicando um aumento de metal dissolvido, portanto, um efeito contrário ao anterior. Para chumbo (FIG. 30B), a pH acima de 5,5, diferentemente do cobre, os valores experimentais mostram-se um pouco dispersos, mas em torno de um patamar de 90% de metal adsorvido, por isto, o modelo não ajustou os dados.

As FIGs. 31A e B, 32A e B apresentam a especiação dos cátions de cobre e chumbo, respectivamente, na faixa de pH de 3 a 10, nessas suspensões. Os cátions livres (Me^{2+}) predominam na faixa de pH ácido a fracamente ácido. As espécies de metal ligado fracamente à superfície ($YOMe^+$) são dominantes na faixa de pH do neutro a alcalino, exceto para Pb(II) na suspensão 1000 mg.L^{-1} de MP, onde estas espécies são significativas a partir do pH 5. As espécies de metal ligado fortemente, tipo “camada interna” ($XOMe^+$) estão presentes em quantidades muito baixas para cobre e um pouco mais pronunciada para chumbo. As espécies de metal hidroxilado [$MeOH^+$, $Me(OH)_2$] possuem quantidades insignificantes, nessas condições.

As suspensões contendo ácido húmico (condição “MP.AH”) não foram consideradas para estes ajustes, pelos mesmos motivos já apresentados no estudo de isotermas de adsorção destes cátions metálicos (item 4.2.3. página 35).

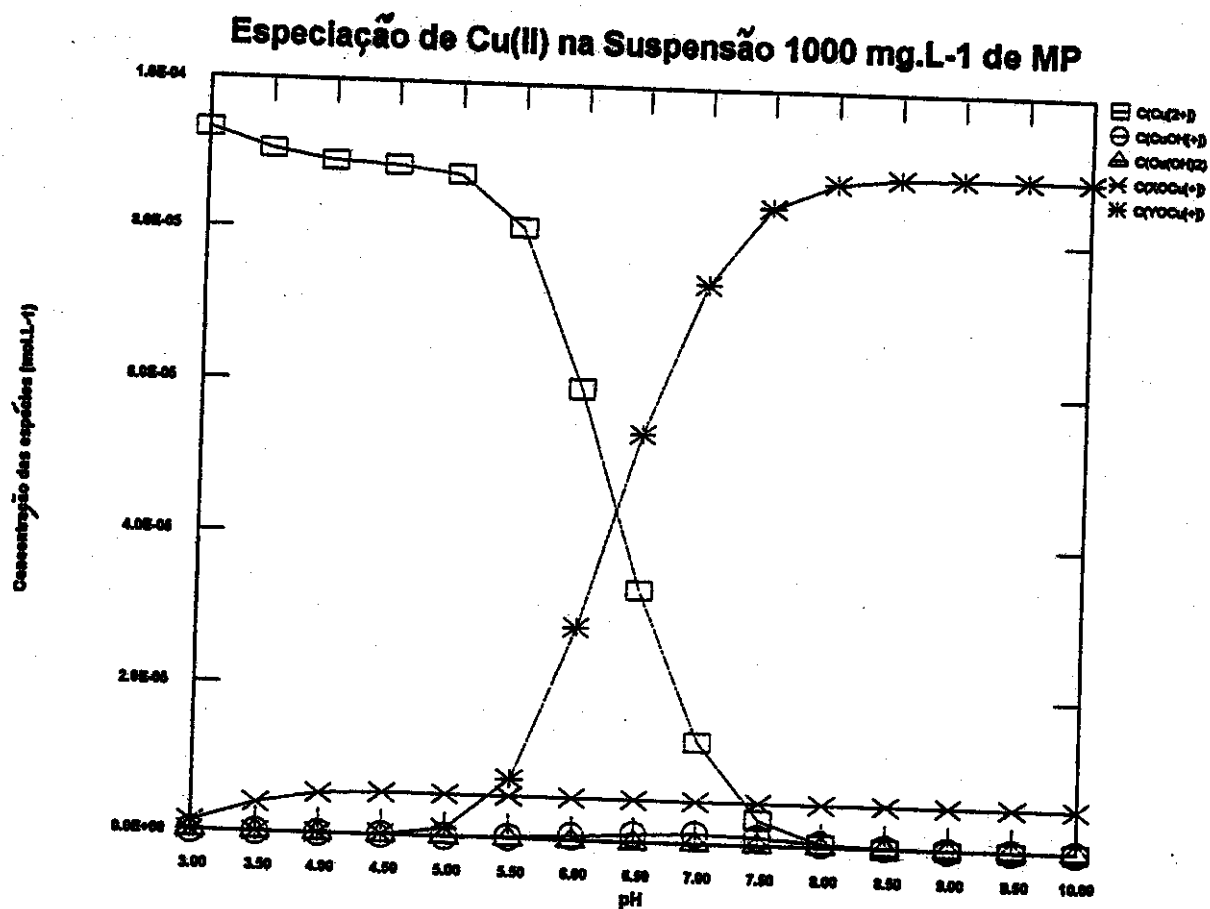
Como as espécies de cátions fracamente ligados à superfície são dominantes no pH alcalino, isto pode explicar o efeito de cobre dissolvido (FIG. 29B) nessa faixa de pH, bem como o efeito da presença da matéria orgânica (AH) diminuindo a concentração de metal adsorvido, para a maioria dos experimentos. Em ambas as situações, basta modificar as

características da interface sólido/líquido, isto é, aumento de cargas negativas e/ou tornar o meio coloidal, para que ocorram as possíveis mudanças nas forças eletrostáticas da interface, no sentido de enfraquecer as interações metal/MP e, com isto, o cátion que se encontra fracamente ligado aumenta a sua mobilidade no meio aquoso, tendendo à sua dissolução.



Program: FITEQL Windows Version 4.0
 Path: C:\FITEQL\FITDATA\
 Filename: CUMP100.F40
 Description: Cu(II) - MP100

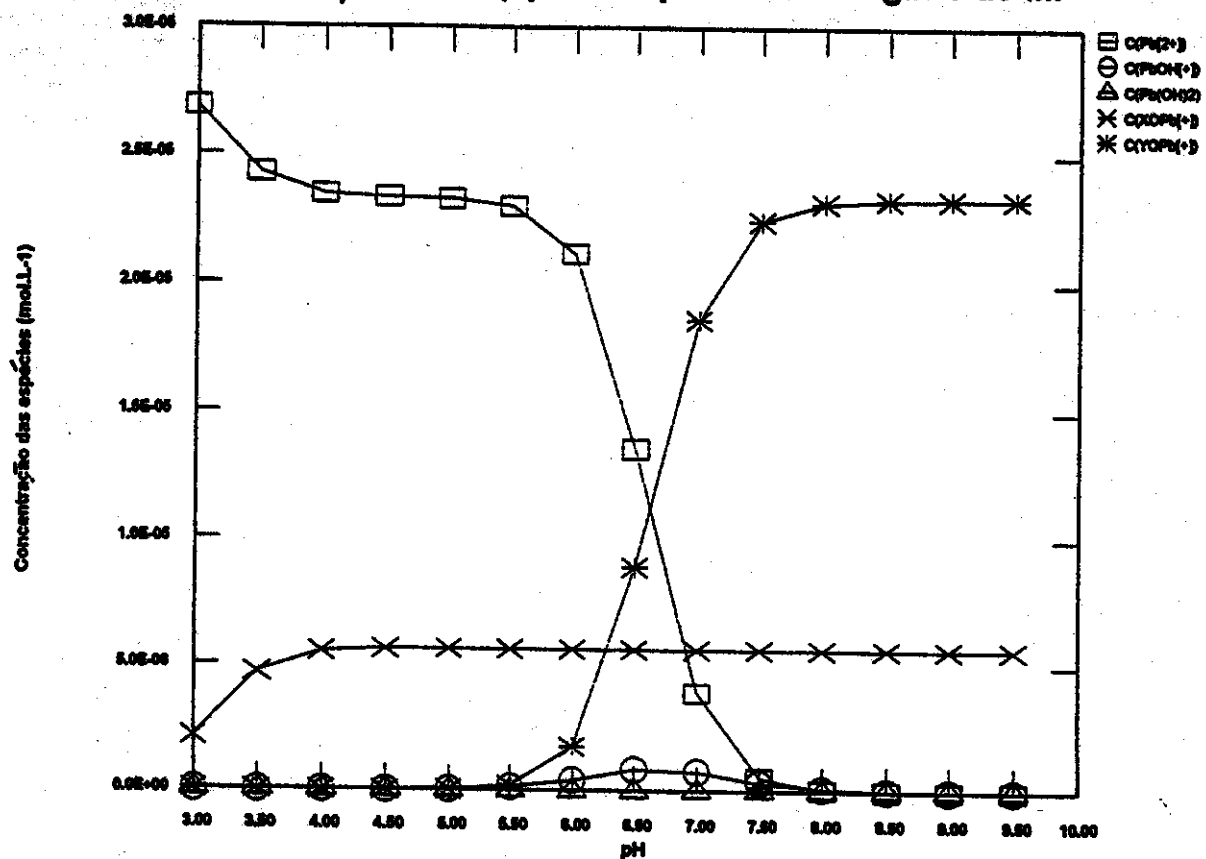
FIG. 31A



Program: FITEQL Windows Version 4.0
 Path: C:\FITEQL\FITDATA\
 Filename: CUMP1000.F40
 Description: Cu(II) - MP1000

FIG. 31B

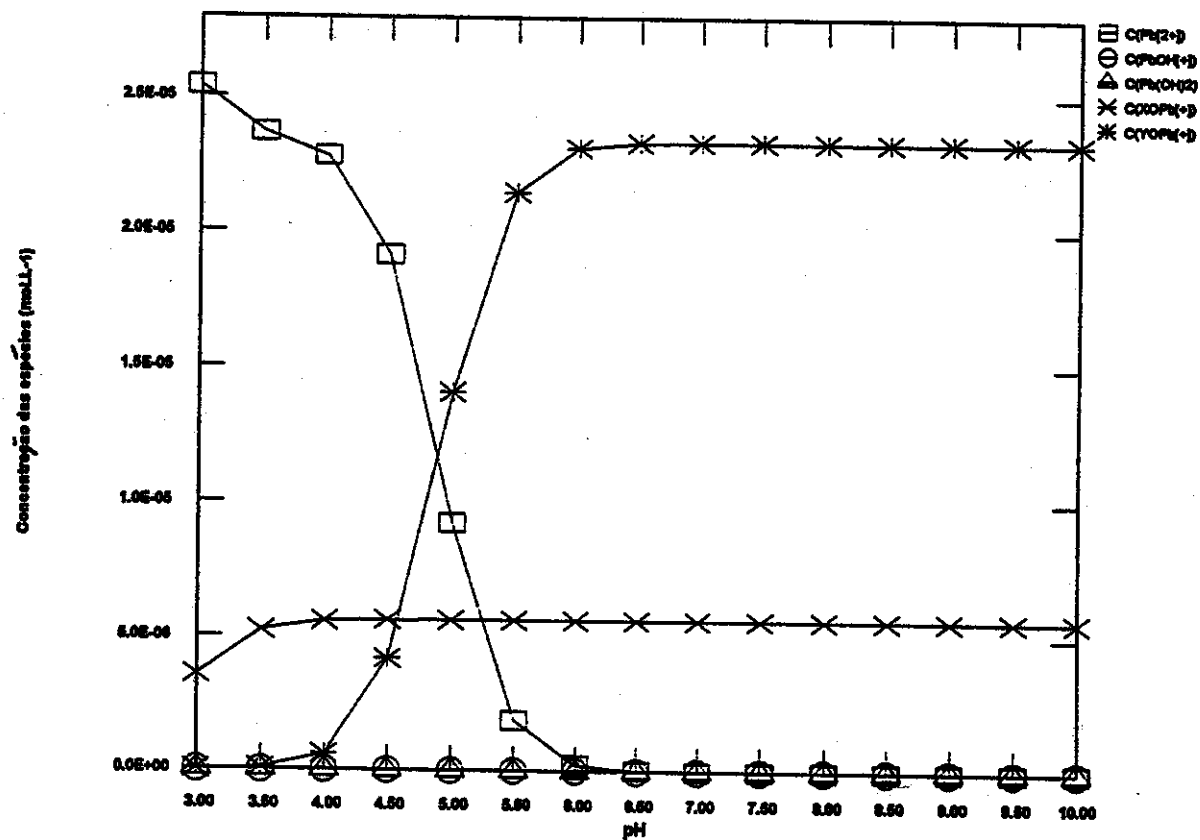
Especiação de Pb(II) na Suspensão 100 mg.L-1 de MP



Program: FITEQL Windows Version 4.0
 Path: C:\FITEQL\FITDATA\
 Filename: PBMP100.F40
 Description: Pb(II) - MP100

FIG. 32A

Especiação de Pb(II) na Suspensão 1000 mg.L-1 de MP



Program: FITEQL Windows Version 4.0
 Path: C:\FITEQL\FITDATA\
 Filename: PBMP1000.F40
 Description: Pb(II) - MP1000

FIG. 32B

5. Conclusões Gerais

A adsorção dos cátions de cobre e chumbo sobre a superfície do material particulado ocorre de modo significativo na faixa de pH maior que 7, isto é, em valores a partir do pH_{zpc} do material, onde o mesmo encontra-se negativamente carregado.

As isotermas de adsorção dos cátions indicam que o chumbo apresenta maior afinidade pelo material particulado do que o cobre, para condições experimentais similares. O aumento de dez vezes na concentração das partículas faz com que o valor da constante de equilíbrio de adsorção (K_L) cresça, também, cerca de dezesseis vezes para cobre (de 0,04310 para 0,6920 $L \cdot \mu mol^{-1}$), porém, cento e onze vezes para chumbo (de 0,8688 para 96,64 $L \cdot \mu mol^{-1}$). Com relação à capacidade máxima de adsorção (q_{max}), este parâmetro diminui quando se aumenta a concentração do material adsorvente (de 0,5688 para 0,07138 $\mu mol \cdot mg^{-1}$, para cobre e de 0,07364 para 0,01962 $\mu mol \cdot mg^{-1}$, para chumbo) e isto é conhecido como “efeito de concentração de sólidos”. O processo de adsorção do cobre, em 1000 $mg \cdot L^{-1}$ de MP, se ajusta muito bem ao modelo da isoterma de Langmuir, ao passo que para chumbo, os dados de adsorção tendem para o ajuste do modelo em 100 $mg \cdot L^{-1}$ de MP.

Aumentando-se a força iônica do meio, ocorre um decréscimo na quantidade de metais adsorvidos, para a maior parte das amostras, sendo isto atribuído à um enfraquecimento nas ligações entre cátions e sítios superficiais, como consequência de modificações nas atrações eletrostáticas dessas ligações, pois, o aumento na concentração de eletrólitos, como Na^+ e NO_3^- , tendem a saturar os sítios de ligação, dificultando a interação posterior entre os cátions de Cu^{+2} e Pb^{+2} . O efeito da força iônica foi diferente para dois valores de concentrações dos metais estudados, sendo este efeito mais acentuado para as amostras com maior concentração de cobre.

Na investigação de possíveis interações entre o material particulado e a matéria orgânica dissolvida, na ausência dos íons metálicos, os resultados mostram que as moléculas húmicas não recobrem as superfícies dos sólidos. Apesar disso, essas macromoléculas influenciam bastante, quando estão presentes nos processos de adsorção dos íons metálicos,

afetando o transporte desses íons em um meio aquoso. Esse comportamento pode estar relacionado com mudanças provocadas na interface sólido/líquido das partículas, por modificação nas forças de ligações químicas dos sítios ativos.

De modo geral, a presença da matéria orgânica teve o efeito de diminuir a adsorção dos cátions metálicos, na faixa de pH em torno de 7,0: Onde foram variadas as concentrações dos cátions, as medidas de carbono orgânico dissolvido tenderam para uma ligeira queda, nas suspensões com cobre e ficaram relativamente constantes, nas suspensões com chumbo. Esses resultados indicaram que não ocorrem interações significativas da matéria orgânica com os íons metálicos, sendo que devido ao caráter coloidal do meio aquoso, promovido pelas moléculas húmicas, grande parte das frações de cátions estejam como complexos dissolvidos de fracas ligações, com os sítios superficiais dessas macromoléculas.

No efeito da força iônica do meio, as suspensões contendo a matéria orgânica apresentaram pequenas variações nas quantidades de metais adsorvidos. Os valores de COD diminuíram para algumas suspensões, incluindo aquelas na ausência dos cátions metálicos. Uma das causas desses decréscimos, também se apoiam em modificações nas atrações eletrostáticas dos sítios superficiais das macromoléculas orgânicas.

O processo de adsorção dos cátions de cobre e chumbo aumenta com crescimento do pH, principalmente, a partir do pH em torno de 7,0, uma vez que nessa faixa de pH o processo é também influenciado pela hidrólise destes cátions na fase aquosa. No intervalo de pH ácido não ocorreram efeitos significativos de adsorção, exceto para chumbo, nas suspensões contendo 1000 mg.L⁻¹ de material particulado; nesse intervalo grande parte dos sítios de ligação encontram-se protonados.

A adsorção do cobre conduz a um alto valor de metal adsorvido em uma estreita faixa de pH 6,0 a pH 7,5, onde as curvas das amostras de suspensões estão mais separadas das de soluções, para 1000 mg.L⁻¹ de MP, indicando aumento de metal adsorvido, com o acréscimo da quantidade de sólidos.

A remoção de chumbo da fase aquosa é bastante influenciada pela presença da matéria orgânica dissolvida, permitindo que grande parte dos cátions deste metal fiquem dissolvidos. A adsorção diminuiu de quase 100 para 40%, em 100 mg.L⁻¹ de MP e 70%, em

1000 mg.L⁻¹ de MP. Isto pode ser uma tendência do chumbo em formar compostos orgânicos dissolvidos e coloidais com as macromoléculas húmicas.

A variação da concentração de carbono orgânico dissolvido em função do pH mostra valores de COD diminuindo com o aumento do pH, para amostras na ausência dos cátions metálicos. Na presença dos cátions de cobre e chumbo, os dados de COD aumentam. No pH alcalino, esse efeito pode ser relacionado ao acréscimo de cargas negativas, nos sítios das moléculas húmicas, aumentando as atrações intermoleculares repulsivas, resultando na dispersão dessas macromoléculas no meio aquoso e, assim, alterando a mobilidade dos íons metálicos.

Os coeficientes de distribuição dos cátions de cobre e chumbo mostram valores máximos, na faixa de pH alcalino, na ausência da matéria orgânica, onde as adsorções são acompanhadas pelos processos de hidrólise. Estes coeficientes também são influenciados pelo “efeito de concentração de sólidos”, sendo apontadas algumas causas para este efeito, como aumento das áreas superficiais, o crescimento das formas coloidais envolvidos nas frações de cátions dissolvidos e os divisores de 100 e 1000 usados nos cálculos dos coeficientes.

A presença da matéria orgânica afeta drasticamente o coeficiente de distribuição, no sentido da sua diminuição, indicando um grande aumento das formas dissolvidas dos traços de cátions de cobre e chumbo. Essas formas estão diretamente relacionadas com as frações de cátions livres, que por sua vez, representam perigo de toxicidade para a biota, se presentes em certas concentrações, em um ambiente aquático natural.

Os valores das constantes de complexação na superfície confirmam que íons chumbo apresentam maior afinidade pelo material particulado, do que cobre. Esta e outras observações foram verificadas no estudo de isotermas de adsorção desses metais.

As curvas de especiação dos íons metálicos indicam predomínio dos cátions livres na faixa de pH ácido até próximo do neutro, enquanto que as espécies de metais ligados fracamente à superfície, na camada de difusão, são dominantes na faixa de pH neutro a alcalino. Isto pode explicar aumentos de solubilidade dos metais, na presença de substância húmica, no meio reacional.

Outros cátions metálicos em baixas concentrações, bem como espécies aniônicas, são passíveis de serem investigados de modo similar à este trabalho, não somente em sedimentos, mas, também, em outros materiais adsorventes naturais, pois cada tipo de material possui características próprias.

Apesar dos estudos desenvolvidos em laboratório serem uma simulação do que pode ocorrer na natureza, tais procedimentos têm contribuído bastante para as aplicações de interpretações de dados experimentais aos fenômenos químicos que possam afetar o ambiente natural. Esta pesquisa usou o tempo de equilíbrio de 24 horas, sendo isto considerado razoável, nesses tipos de estudos. Porém, seria valioso uma investigação onde fosse usado um tempo de equilíbrio maior, pois, sabe-se que os processos de transformação que ocorrem nos ambientes naturais não são tão rápidos. Isto poderia aumentar a compreensão do comportamentos das espécies químicas nos sistemas aquáticos.

6. Referências Bibliográficas

- Aringhieri, R.; Carrai, P. e Petruzzelli, G. (1985) Kinetics of Cu^{2+} and Cd^{2+} adsorption by an Italian soil. *Soil Sci.*, 139:197-205.
- Alloway, B. J. (ed.) Heavy Metals in Soils. John Wiley & Sons, Inc., New York, 1990.
- Baes, C. F. e Mesmer, R. E. The Hydrolysis of Cations. John Wiley & Sons, New York, 1976.
- Balistrieri, L. S. e Murray, J. W. (1982) The adsorption of Cu, Pb, Zn, and Cd on goethite from major ion seawater. *Geochim. Cosmochim. Acta.*, 46:1253-1265.
- Bartschat, B. M.; Cabaniss, S. E. e Morel, F. M. M. (1992) Oligoelectrolyte model for cation binding by humic substances. *Environ. Sci. Technol.*, 26:284-294.
- Benedetti, M. F.; Van Riemsdijk, W. H. e Koopal, L. K. (1996) Humic substances considered as a heterogeneous Donnan gel phase. *Environ. Sci. Technol.*, 30:1805-1813.
- Benefield, L. D.; Judkins, J.F. e Weand, B. L. Process Chemistry for Water and Wastewater Treatment. Prentice-Hall, Inc., New Jersey, 1982.
- Benjamim, M. M. e Leckie, J. O. (1981) Multiple-site adsorption of Cd, Cu, Zn, and Pb on amorphous iron oxyhydroxide. *J. Colloid Interface Sci.*, 79(1):209-211.
- Benoit, G.; Oktay-Marshall, S. D.; Cantu, A.; Hood, E. M.; Coleman, C. H.; Corapcioglu, M. O. e Santschi, P. H. (1994) Partitioning of Cu, Pb, Ag, Zn, Fe, Al, and Mn between filter-retained particles, colloids, and solution in six Texas estuaries. *Mar. Chem.*, 45:307-336.
- Bertin, C. e Bourg, A. C. M. (1995) Trends in the heavy metal content (Cd, Pb, Zn) of river sediments in the drainage basin of smelting activities. *Wat. Res.*, 29:1729-1736.
- Bose, P. e Reckhow, D. A. (1997) Modeling pH and ionic strength effects on proton and calcium complexation of fulvic acid: A tool for drinking water-NOM studies. *Environ. Sci. Technol.*, 31:765-770.
- Brassard, P.; Macedo, E. e Fish, S. (1996) Diffusion and binding of protons in sediments. *Environ. Sci. Technol.*, 30:3216-3222.

- Brown, D. W. Adsorption of lead from solution on the quartz- and feldspar-containing silt fraction of a natural streambed sediment. Em Chemical Modeling in Aqueous Systems. Speciation, Sorption, Solubility, and Kinetics. Jenne, E. A. Ed., ACS Washington, DC, 1979.
- Bryan, N. D.; Robinson, V. J.; Livens, F. R.; Hesketh, N.; Jones, M. N. e Lead, J. R. (1997) Metal-humic interactions: A random structural modelling approach. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 61:805-820.
- Bubb, J. M. e Lester, J. N. (1991) The impact of heavy metals on lowland rivers and the implications for man and the environment. *Sci. Total Environ.*, 100:207-233.
- Buffle, J. Complexation Reactions in Aquatic Systems. An Analytical Approach. Ellis Horwood Series in Analytical Chemistry, Chichester, 1990.
- Buffle, J. e Filella, M. (1995) Physico-chemical heterogeneity of natural complexants: clarification. *Anal. Chim. Acta*, 313:139-143.
- Cabaniss, S. E. e Shuman, M. S. (1988) Copper binding dissolved organic matter: I. Suwannee River fulvic acid equilibria. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 52:185-193.
- Carter, C. W. e Suffet, I. H. (1982) Binding of DDT to dissolved humic materials. *Environ. Sci. Technol.*, 16:735-740.
- Carvalho, M. S. (1993) Aplicação de espumas de poliuretano na recuperação de gálio de rejeitos industriais. Tese de Doutorado. Departamento de Química, Pontifícia Universidade Católica, Rio de Janeiro, RJ.
- Casas, M. V. e Rodriguez, M. S. Teoria y Práctica de la Extracción Líquido-Líquido. Editorial Alhambra, S. A., Madrid, 1984.
- Chen, X.; Wright, J. V.; Conca, J. L. e Peurrung, L. M. (1997) Effects of pH on heavy metal sorption on mineral apatite. *Environ. Sci. Technol.*, 31:624-631.
- Chorover, J. e Sposito, G. (1995) Surface charge characteristics of kaolinitic tropical soils. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 59:875-884.
- Coughlin, B. R. e Stone, A. T. (1995) Nonreversible adsorption of divalent metal ions (Mn(II), Co(II), Ni(II), Cu(II), and Pb(II)) onto goethite: Effects of acidification, Fe(II) addition, and picolinic acid addition. *Environ. Sci. Technol.*, 29:2445-2455.

- Davis, J. A. (1984) Complexation of trace metals by adsorbed natural organic matter. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 48:679-691.
- Dimitrova, S. V. (1996) Metal sorption on blast-furnace slag. *Wat. Res.*, 30:228-232.
- Di Toro, D. M.; Mahony, J. D.; Kirchgraber, P. R.; O'Byrne, A. L.; Pasquale, L. R. e Piccirilli, D. C. (1986) Effects of nonreversibility, particle concentration, and ionic strength on heavy metal sorption. *Environ. Sci. Technol.*, 20:55-61.
- Dzombak, D. A. e Morel, F. M. M. (1987) Development of a data base for modelling adsorption of inorganics on iron and aluminum oxides. *Environ. Progress*, 6(2):133-137.
- Eggleston, C. M.; Sigg, L.; Stumm, W.; Sulzberger, B.; Wehrli, B. e Zobrist, J. (1992) Interfacial chemistry. A key to the understanding of chemical processes in natural waters and in water technology. *EAWAG-News* 32/33:10-16.
- Eisma, D. *Suspended Matter in the Aquatic Environment*. Springer-Verlag, Berlin. 1993.
- Elliott, H. A.; Liberati, M. R. e Huang, C. P. (1986) Competitive adsorption of heavy metals by soils. *J. Environ. Qual.*, 15(3):214-219.
- Fitch, A. e Du, J. (1996) Solute transport in clay media: effect of humic acid. *Environ. Sci. Technol.*, 30:12-15.
- Flaschka, H. A. *EDTA Titrations - An Introduction to Theory and Practice*. 2nd Ed., Pergamon Press, New York. 1967.
- Florence, T. M. (1982) The speciation of trace elements in waters. *Talanta*, 29:345-364.
- Florence, T. M.; Morrison, G. M. e Stauber, J. L. (1992) Determination of trace element speciation and the role of speciation in aquatic toxicity. *Sci. Total Environ.*, 125:1-13.
- Fu, G.; Allen, H. E. e Cao, Y. (1992) The importance of humic acids to proton and cadmium binding in sediments. *Environ. Toxicol. Chem.*, 11(10):1363-1372.
- Fu, G.; Allen, H. E. e Cowan, C. E. (1991) Adsorption of cadmium and copper by manganese oxide. *Soil Sci.*, 152(2):72-81.
- González-Dávila, M. (1995) The role of phytoplankton cells on the control of heavy metal concentration in seawater. *Mar. Chem.*, 48:215-236.
- González-Dávila, M.; Santana-Casiano, J. M.; Perez-Peña, J. e Millero, F. J. (1995) The binding of Cu(II) to the surface and exudates of the alga *Dunaliella tertiolecta* in seawater. *Environ. Sci. Technol.*, 29:289-301.

- Grassi, M. T.; Shi, B. e Allen, H. E. (1997) Sorption of copper by suspended particulate matter. *Coll. Surf. A*, 120:199-203.
- Gu, B.; Schmitt, J.; Chen, Z.; Liang, L. e McCarthy, J. F. (1994) Adsorption and desorption of natural organic matter on iron oxide: Mechanisms and models. *Environ. Sci. Technol.*, 28:38-46.
- Hayes, K. F. e Leckie, J. O. (1986) Mechanism of lead ion adsorption at the goethite-water interface. *Adv. Chem. Ser.*, 323:114-141; citado em Stumm e Morgan (1996).
- Herbelin, A. L. e Westall, J. C. FITEQL - A Computer Program for Determination of Chemical Equilibrium Constants from Experimental Data. Report 99-01, Department of Chemistry, Oregon State University, Corvallis, OR 97331. 1999.
- Hering, J. G. Interaction of organic matter with mineral surfaces. Effects on geochemical processes at the mineral-water interface. Em *Aquatic Chemistry. Interfacial and Interspecies Processes*. Huang, C. P.; O'Melia, C. R. e Morgan, J. J. Eds., *Advances in Chemistry Series 244*, ACS, Washington, DC, 1995.
- Honeyman, B. D. e Leckie, J. O. Macroscopic partitioning coefficients for metal ion adsorption. Proton stoichiometry at variable pH and adsorption density. Em *Geochemical Processes at Mineral Surfaces*; Davis, J. A.; Hayes, K. F., Eds.; *ACS Symposium Series 323*; American Chemical Society, Washington, DC, 1986; Chapter 9.
- Honeyman, B. D. e Santschi, P. H. (1988) Metals in aquatic systems. *Environ. Sci. Technol.*, 22:862-871.
- Huang, C. e Yang, Y. (1995) Adsorption characteristics of Cu(II) on humus-kaolin complexes. *Wat. Res.*, 29:2455-2460.
- Jain, C. K. e Ram, D. (1997) Adsorption of lead and zinc on bed sediments of the river Kali. *Wat. Res.*, 31:154-162.
- Jang, L. K.; Nguyen, D. e Geesey, G. G. (1995) Effect of pH on the absorption of Cu(II) by alginate gel. *Wat. Res.*, 29:315-321.
- Kilduff, J. E.; Karanfil, T. e Weber, Jr., W. J. (1996) Competitive interactions among components of humic acids in granular activated carbon adsorption systems: Effects of solution chemistry. *Environ. Sci. Technol.*, 30:1344-1351.

- Kinniburgh, D. G. (1986) General purpose adsorption isotherms. *Environ. Sci. Technol.*, 20:895-904.
- Kinniburgh, D. G.; Milne, C. J.; Benedetti, M. F.; Pinheiro, J. P.; Filius, J.; Koopal, L. K. e Van Riemsdijk, W. H. (1996) Metal ion binding by humic acid: Application of the NICA-Donnan model. *Environ. Sci. Technol.*, 30:1687-1698.
- Kuo, J. F. e Yen, T. F. (1988) Some aspects in predicting the point of zero charge of a composite oxide system. *J. Colloid Interface Sci.*, 121:220-225.
- Kuo, S. e Baker, A.S. (1980) Sorption of copper, zinc, and cadmium by some acid soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 44:969-974.
- Laitinen, H. A. e Harris, W. E. Chemical Analysis. 2nd Ed., McGraw-Hill Series in Advanced Chemistry, McGraw-Hill Kogakusha, Ltd., Tokyo. 1975.
- Leckie, J. O. Coordination chemistry at the solid/solution interface. Em Metal Speciation: Theory, Analysis and Application. Kramer, J. R. e Allen, H. E. Eds., Lewis Publishers, Inc., Chelsea. 1988.
- Lee, S. Z.; Allen, H. E.; Huang, C. P.; Sparks, D. L.; Sanders, P. F. e Peijnenburg, W. J. G. M. (1996) Predicting soil-water partition coefficients for cadmium. *Environ. Sci. Technol.*, 30:3418-3424.
- Leenheer, J. A. Organic substance structures that facilitate contaminant transport and transformations in aquatic sediments. Em Organic Substances and Sediments in Water, V. 1, Humics and Soils. Baker, R. A. Ed., Lewis Publishers, Inc., Michigan. 1991.
- Lion, L. W.; Altmann, R. S. e Leckie, J. O. (1982) Trace-metal adsorption characteristics of estuarine particulate matter: Evaluation of contributions of Fe/Mn oxide and organic surface coatings. *Environ. Sci. Technol.*, 16:660-666.
- Luoma, S. N. e Davis, J. A. (1983) Requirements for modeling trace metal partitioning in oxidized estuarine sediments. *Mar. Chem.*, 12:159-181.
- Lynam, M. M.; Kilduff, J. E. e Weber, W. J. Jr. (1995) Adsorption of p-nitrophenol from dilute aqueous solution. *J. Chem. Educ.* 72:80-84.
- Manahan, S. E. Environmental Chemistry. 4th Ed., Brooks/Cole Publishing Company, Monterey. 1984.

- McKinley, J. P. e Jenne, E. A. (1991) Experimental investigation and review of the "solids concentration" effect in adsorption studies. *Environ. Sci. Technol.*, 25:2082-2087.
- Mellah, A. e Chegrouche, S. (1997) The removal of zinc from aqueous solutions by natural bentonite. *Wat. Res.*, 31:621-629.
- Moore, J. W. Inorganic Contaminants of Surface Water. Research and Monitoring Priorities. Springer Series on Environmental Management. Desanto, R. S., Series Ed., Springer-Verlag, New York. 1991.
- Msaky, J. J. e Calvet, R. (1990) Adsorption behavior of copper and zinc in soils: Influence of pH on adsorption characteristics. *Soil Sci.*, 150(2):513-522.
- Muller, B. (1990) Trace metals and what we think they do in surface waters. *EAWAG-News* 28/29:12-15.
- Oden, W. I.; Amy, G. L. e Conklin, M. (1993) Subsurface interactions of humic substances with Cu (II) in saturated media. *Environ. Sci. Technol.*, 27:1045-1051.
- O'Melia, C. R. e Weilenmann, U. (1989) Colloidal stability and eutrophication. *EAWAG-News* 26/27:10-11.
- Pagenkopf, G. K. Introduction to Natural Water Chemistry. Environmental Science and Technology Series. Marcel Dekker, Inc., New York, 1978, V. 3.
- Park, S. W. e Huang, C. P. (1987) The surface acidity of hydrous CdS(s). *J. Colloid Interface Sci.*, 117:431-441.
- Perdue, E. M. e Lytle, C. R. (1983) Distribution model for binding of protons and metal ions by humic substances. *Environ. Sci. Technol.*, 17:654-660.
- Rygwelski, K. R. Partitioning of toxic trace metals between solid and liquid phases in the great lakes. In Toxic Contaminant in the Great Lakes. Nriagu, J. O. e Simmons, M. S. Eds., Series in Advances in Environmental Science and Technology, New York, 1984, V. 14.
- Schindler, P. W. (1991) The regulation of heavy metal concentrations in natural aquatic systems. *Trace Met, Environ.*, (Heavy Met. Environ.), 1:95-123.
- Schlaufman, M. A. e Morgan, J. J. (1993) Effects of aqueous chemistry on the binding of polycyclic aromatic hydrocarbons by dissolved humic materials. *Environ. Sci. Technol.*, 27:961-969.

- Schwarz, J. A.; Driscoll, C. T. e Bhanot, A. K. (1984) The zero point of charge of silica-alumina oxide suspensions. *J. Colloid Interface Sci.*, 97:55-61.
- Shi, B.; Allen, H. E.; Grassi, M. T. e Ma, H. Modeling Copper partitioning in surface waters. Citado na referência Grassi et alii, 1997.
- Silva, S. T. (1996) Competição entre os processos de complexação e adsorção dos íons Cu^{2+} e Cd^{2+} no rio Atibaia. Dissertação de Mestrado. Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas.
- Smith, E. H.; Lu, W.; Vengris, T. e Binkiene, R. (1996) Sorption of heavy metals by lithuanian glauconite. *Wat. Res.*, 30(12):2883-2892.
- Sposito, G. (1989) Surface reactions in natural aqueous colloidal systems. *Chimia*, 43:169-176.
- Stroes-Gascoyne, S.; Kramer, J. R. e Snodgrass, W. J. (1986) A new model describing the adsorption of copper on MnO_2 . *Environ. Sci. Technol.*, 20:1047-1050.
- Stumm, W. Chemistry of the Solid-Water Interface. Processes at the Mineral-Water and Particle-Water Interface. Wiley-Interscience, New York, 1992.
- Stumm, W. The inner-sphere surface complex. A key to understanding surface reactivity. Em Aquatic Chemistry. Interfacial and Interspecies Processes. Huang, C. P.; O'Melia, C. R. e Morgan, J. J. Eds., Advances in Chemistry Series 244, ACS, Washington, DC, 1995.
- Stumm, W. e Morgan, J. J. Aquatic Chemistry. Chemical Equilibria and Rates in Natural Waters. 3rd. Ed., John Wiley & Sons, Inc., New York, 1996.
- Sung, W. (1995) Some observations on surface partitioning of Cd, Cu, and Zn in estuaries. *Environ. Sci. Technol.*, 29:1303-1312.
- Susetyo, W.; Dobbs, J. C; Carreira, L. A.; Azarraga, L. V. e Grimm, D. M. (1990) Development of a statistical model for metal-humic interactions. *Anal. Chem.*, 62:1215-1221.
- Takiyama, M. M. K. (1996) Surface modification and immobilization of the photocatalyst TiO_2 . Ph.D. Thesis. University of Delaware.
- Tessier, A; Carignan, R.; Dubreuil, B. e Rapin, F. (1989) Partitioning of zinc between the water column and the oxic sediments in lakes. *Geochim. Cosmochim. Acta.*, 53:1511-1522.

- Tessier, A.; Rapin, F. e Carignan, R. (1985) Trace metals in oxic lake sediments: possible adsorption onto iron oxyhydroxides. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 49:183-194.
- Tien, C. T. e Huang, C. P. Adsorption behavior of Cu(II) onto sludge particulate surfaces. *J. Environ. Eng., ASCE*, 113(2):285-299.
- Tien, C. T. e Huang, C. P. Formation of surface complexes between heavy metals and sludge particles. Em *Heavy Metals in the Environment*, Vernet, J. P. Ed., Elsevier, Amsterdam. 1991.
- Tipping, E. (1988) Colloids in the aquatic environment. *Chem. Ind.*, 1 August:485-490.
- Tipping, E. (1993) Modeling the competition between alkaline earth cations and trace metal species for binding by humic substances. *Environ. Sci. Technol.*, 27:520-529.
- Turner, A. (1996) Trace-metal partitioning in estuaries: importance of salinity and particle concentration. *Mar. Chem.*, 54:27-39.
- Valenta, P.; Duursma, E. K.; Merks, A. G. A.; Rutzel, H. e Nurnberg, H. W. (1986) Distribution of Cd, Pb and Cu between the dissolved and particulate phase in the Eastern Scheldt and Western Scheldt estuary. *Sci. Total Environ.*, 53:41-76.
- Waller, P. A. e Pickering, W. F. (1990) The lability of copper ions sorbed on humic acid. *Chem. Speciat. Bioavail.*, 2(4):127-138.
- Waller, P. A. e Pickering, W. F. (1993) The effect of pH on the lability of lead and cadmium sorbed on humic acid particles. *Chem. Speciat. Bioavail.*, 5(1):11-22.
- Wang, E. X. e Benoit, G. (1996) Mechanisms controlling the mobility of lead in the spodosols of a northern hardwood forest ecosystem. *Environ. Sci. Technol.*, 30:2211-2219.
- Wang, F.; Chen, J. e Forsling, W. (1997) Modeling sorption of trace metals on natural sediments by surface complexation model. *Environ. Sci. Technol.*, 31:448-453.
- Wen, X., Du, Q. e Tang, H. (1998) Surface complexation model for the heavy metal adsorption on natural sediment. *Environ. Sci. Technol.*, 32:870-875.
- Westall, J. C.; Jones, J. D.; Turner, G. D. e Zachara, J. M. (1995) Models for association of metal ions with heterogeneous environmental sorbents. 1. Complexation of Co(II) by leonardite humic acid as a function of pH and NaClO₄ concentration. *Environ. Sci. Technol.*, 29:951-959.

- Xia, K.; Bleam, W. e Helmke, P. A. (1997) Studies of the nature of Cu^{2+} and Pb^{2+} binding sites in soil humic substances using X-ray absorption spectroscopy. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 61:2211-2221.
- Xue, H. B.; Stumm, W. e Sigg, L. (1988) The binding of heavy metals to algal surfaces. *Wat. Res.*, 22:917-926.
- Young, L. B. e Harvey, H. H. (1992) The relative importance of manganese and iron oxides and organic matter in the sorption of trace metals by surficial lake sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 56:1175-1168.
- Zhu, B. e Alva, A. K. (1993) Differential adsorption of trace metals by soils as influenced by exchangeable cations and ionic strength. *Soil Sci.*, 155(1):61-66.

APÊNDICE

Pela sequência (apenas para a condição experimental Cu(II) na suspensão 100 mg.L⁻¹ de MP):

Páginas de A-III a A-V - Dados de entrada no programa FITEQL, para a curva experimental a ser modelada. Muitos desses dados são sugeridos pelo Manual do Usuário do programa, em procedimentos similares.

(A) - Componentes do sistema. 2ª. Coluna: Concentrações sugeridas das espécies livres, em log. 3ª. Coluna: Concentrações totais (o segundo valor, TABELA 9 página 63; o terceiro e quarto, sugeridos), em mol.L⁻¹. X-Psi: Componente eletrostático.

(B) - Matriz estequiométrica. 2ª. Coluna: Log K das espécies fornecidas na TABELA 9, os demais valores sugeridos pelo Manual. Os números à direita são coeficientes estequiométricos de cada espécie correspondente. Esses coeficientes são aqueles das equações da lei de ação das massas, podendo ser também aqueles das equações de balanço de material.

(C) - Relação das espécies participantes da matriz estequiométrica.

(D) - Parâmetros do modelo de dupla camada elétrica. 2: Tipo modelo de camada de difusão; os outros valores são da TABELA 9.

(E) - Série de dados experimentais da curva Metal Adsorvido (mol.L⁻¹) *versus* pH.

(F) - Informações para a confecção do gráfico com as curvas de especiação.

Páginas de A-VI a A-XIX - Dados de saída de programa, após execução.

A Tabela 3 (pág. A-VIII a A-IX - Table 3) é a parte mais importante, pois fornece os valores das constantes de complexação na superfície calculadas (ajustadas), para espécies ligadas fortemente (XOCu[+]) e ligadas fracamente (YOCu[+]) e o parâmetro de estimativa do erro (WSOS/DF - weighted sum of squares divided by degrees of freedom). Essa tabela termina com uma mensagem de otimização bem sucedida dos dados (Optimization

Procedure Converged), para uma situação favorável. Ao contrário, no caso da não otimização, surgem outras mensagens.

As Tabelas 4.2 e 4.3 (pág. A-X a A-XIII) informam os valores ajustados das concentrações das espécies livres, em $\log C$ e C (mol.L^{-1}), respectivamente, de onde se obtém os valores de XOCu^+ e YOCu^+ , para a modelagem das curvas.

A Tabela 7.5 (pág. A-XIX) mostra os desvios padrões, para os valores das constantes calculadas.

Os dados de saída do programa para as demais condições experimentais [Cu(II) na suspensão 1000 mg.L^{-1} de MP, como também para Pb(II)] foram resumidamente agrupadas (Tabelas 3; 4.3 e 7.5), nas páginas seguintes (de A-XX a A-XXV).

Nas duas últimas páginas (A-XXVI e A-XXVII) encontram-se as tabelas com os dados experimentais e ajustados, para cada condição, em que resultou nas curvas % Metal Adsorvido *versus* pH.

Fit-temp.dat

```

PROGRAM: FITEQL Version 4.0
FILENAME: C:\FITEQL4\FITDATA\FIT-TEMP.DAT
PATH: C:\FITEQL4\FITDATA\
DESCRIPTION: Cu(II) - MP100

```

1					
1					
1					
1					
1					
20					
4	1	1	13	1	0
160	X-Psi	-1.000	0.000E+00		
2	Cu[2+]	-5.000	9.444E-05		
3	XOH	-6.000	5.641E-06		
4	YOH	-4.000	2.256E-04		
5	Cu(ads)	0.000	0.000E+00		
6	H[+]	0.000	0.000E+00		

(A)

0	H[+]	0.000	6	1						
2	OH[-]	-14.000	6	-1						
3	Cu[2+]	0.000	2	1						
4	CuOH[+]	-8.000	2	1	6	-1				
5	Cu(OH)2	-17.300	2	1	6	-2				
6	XOH2[+]	5.340	160	1	3	1	6	1		
7	XOH	0.000	3	1						
8	XO[-]	-7.220	160	-1	3	1	6	-1		
9	XOCu[+]	-1.000	160	1	2	1	3	1	5	1
6	-1									
10	YOH2[+]	5.340	160	1	4	1	6	1		
11	YOH	0.000	4	1						
12	YO[-]	-7.220	160	-1	4	1	6	-1		
13	YOCu[+]	-6.000	160	1	2	1	4	1	5	1
6	-1									

(B)

0	H[+]
2	OH[-]
3	Cu[2+]
4	CuOH[+]
5	Cu(OH)2
6	XOH2[+]
7	XOH
8	XO[-]
9	XOCu[+]
10	YOH2[+]
11	YOH
12	YO[-]
13	YOCu[+]

(C)

2 35.100000 0.100000 (D)
0.001000 1.000000

2 0 0
9
13
0 ** NDIS

1 15
T logX
5 6
* Cu(ads) H[+] (pH) *DADOS EXPERIMENTAIS*

1	1.580E-06	-3.000000
2	8.900E-07	-3.500000
3	6.760E-06	-4.000000
4	7.030E-06	-4.500000
5	9.720E-06	-5.000000
6	1.027E-05	-5.500000
7	1.082E-05	-6.000000
8	1.915E-05	-6.500000
9	6.868E-05	-7.000000
10	7.440E-05	-7.500000
11	8.012E-05	-8.000000
12	8.833E-05	-8.500000
13	9.193E-05	-9.000000
14	9.268E-05	-9.500000
15	9.263E-05	-10.000000

(E)

0 0 0 ** NST, NSX, KUWSOS

(F)

* Graph Information

Type	ID	RangeI	RangeF	Format	Axis	Name	Format
Series Type							
3	0	1	15		* X	H[+]	
5	3	1	15	3	* Y 1	Cu[2+]	Both
Species Conc.							
5	4	1	15	3	* Y 2	CuOH[+]	Both
Species Conc.							
5	5	1	15	3	* Y 3	Cu(OH)2	Both
Species Conc.							
5	9	1	15	3	* Y 4	XOCu[+]	Both
Species Conc.							
5	13	1	15	3	* Y 5	YOCu[+]	Both
Species Conc.							
1	0	1	15	1	* Y 6	None	Symbol
s None							

Fit-temp.dat

1 0 '* D None
None

'*	Max	Min	Step	Type
3	10.000E+00	30.000E-01	50.000E-02	'* -log
1	10.000E-05	00.000E+00	50.000E-08	'* linear

Especiacao de Cu na suspensao (MP100)

* Graph Title

pH

* X - Axis Title

Concentracao das especies

* Y - Axis Title

FITEQL4.EXE Version 4.0 (January 9, 1999) 06-16-2000 12:17:04
 Input File: C:\FITEQL4\FITDATA\FIT-TEMP.DAT
 Output File: C:\FITEQL4\FITDATA\CUMP100.OUT
 Problem Description: Cu(II) - MP100

TABLE 1 Chemical Equilibrium Problem

TABLE 1.1 Components

#	ID	COMPONENT	X	LOG X	T	TYPE
1	160	X-Psi	1.000D-01	-1.000	0.000D+00	I -T
2	2	Cu[+]	1.000D-05	-5.000	9.444D-05	I -T
3	3	XOH	1.000D-06	-6.000	5.641D-06	I -T
4	4	YOH	1.000D-04	-4.000	2.256D-04	I -T
5	5	Cu(ads)	1.000D+00	0.000	0.000D+00	II -T,X
6	6	H[+]	1.000D+00	0.000	0.000D+00	III -X

TABLE 1.2.1 Species, log K, and Stoichiometry Matrix A

ID#	NAME	LOG K	X-Psi	Cu[+]	XOH	YOH	Cu(ads)	H
[+]								
1 0	H[+]	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	
1.000								
2 2	OH[-]	-14.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	
-1.000								
3 3	Cu[2+]	0.000	0.000	1.000	0.000	0.000	0.000	
0.000								
4 4	CuOH[+]	-8.000	0.000	1.000	0.000	0.000	0.000	
-1.000								
5 5	Cu(OH)2	-17.300	0.000	1.000	0.000	0.000	0.000	
-2.000								
6 6	XOH2[+]	5.340	1.000	0.000	1.000	0.000	0.000	
1.000								
7 7	XOH	0.000	0.000	0.000	1.000	0.000	0.000	
0.000								
8 8	XO[-]	-7.220	-1.000	0.000	1.000	0.000	0.000	
-1.000								
9 9	XOCu[+]	-1.000	1.000	1.000	1.000	0.000	1.000	
-1.000								
10 10	YOH2[+]	5.340	1.000	0.000	0.000	1.000	0.000	
1.000								
11 11	YOH	0.000	0.000	0.000	0.000	1.000	0.000	
0.000								
12 12	YO[-]	-7.220	-1.000	0.000	0.000	1.000	0.000	
-1.000								
13 13	YOCu[+]	-6.000	1.000	1.000	0.000	1.000	1.000	
-1.000								

TABLE 1.2.2 Species, log K, and Stoichiometry Matrix B

ID#	NAME	LOG K	X-Psi	Cu[+]	XOH	YOH	Cu(ads)	H
-----	------	-------	-------	-------	-----	-----	---------	---

[+]							
1 0	H[+]	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
1.000							
2 2	OH[-]	-14.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
-1.000							
3 3	Cu[2+]	0.000	0.000	1.000	0.000	0.000	0.000
0.000							
4 4	CuOH[+]	-8.000	0.000	1.000	0.000	0.000	0.000
-1.000							
5 5	Cu(OH)2	-17.300	0.000	1.000	0.000	0.000	0.000
-2.000							
6 6	XOH2[+]	5.340	1.000	0.000	1.000	0.000	0.000
1.000							
7 7	XOH	0.000	0.000	0.000	1.000	0.000	0.000
0.000							
8 8	XO[-]	-7.220	-1.000	0.000	1.000	0.000	0.000
-1.000							
9 9	XOCu[+]	-1.000	1.000	1.000	1.000	0.000	1.000
-1.000							
10 10	YOH2[+]	5.340	1.000	0.000	0.000	1.000	0.000
1.000							
11 11	YOH	0.000	0.000	0.000	0.000	1.000	0.000
0.000							
12 12	YO[-]	-7.220	-1.000	0.000	0.000	1.000	0.000
-1.000							
13 13	YOCu[+]	-6.000	1.000	1.000	0.000	1.000	1.000
-1.000							

TABLE 1.3 Electric Double Layer Model

Gouy - Chapman Model

S (M²/G) = 3.510D+01 A (g/L) = 1.000D-01

Electrolyte Concentration (mol/L) = 1.000D-03

Electrolyte Valence = 1.000D+00

TABLE 1.4 Optimize K for Species:

9 XOCu[+]

13 YOCu[+]

TABLE 2 Input Data for Verification -
Serial Data and Estimated Standard Deviation

TABLE 2.1 Total Concentration for Components

#	Cu(ads) (mol/L) <i>deduced</i>
1	1.580D-06 <i>experimental</i>
2	8.900D-07
3	6.760D-06 ↓

4	7.030D-06 ↓
5	9.720D-06
6	1.027D-05
7	1.082D-05
8	1.915D-05
9	6.868D-05
10	7.440D-05
11	8.012D-05
12	8.833D-05
13	9.193D-05
14	9.268D-05
15	9.263D-05

TABLE 2.2 Free Concentration for Components

#	LOG H[+]
1	-3.000000
2	-3.500000
3	-4.000000
4	-4.500000
5	-5.000000
6	-5.500000
7	-6.000000
8	-6.500000
9	-7.000000
10	-7.500000
11	-8.000000
12	-8.500000
13	-9.000000
14	-9.500000
15	-10.000000

TABLE 2.4 Estimated Standard Deviation of Total Concentration

Component	Relative	Absolute
Cu(ads)	1.000D-02	1.000D-06

TABLE 2.5 Estimated Standard Deviation of Free Concentration

Component	Relative	Absolute
H[+]	2.303D-02	0.000D+00

TABLE 3 Values of Adjustable Parameters at each Iteration

	GK(XOCu[+])	GK(YOCu[+])	WSOS/DF
0	-1.00000	-6.00000	448.88101
1	0.01524	-5.26112	267.53540
2	0.96608	-4.59440	142.53326
3	1.82477	-3.99132	62.53416

4	2.56329	-3.50011	24.00862
5	3.10472	-3.20286	14.15827
6	3.26432	-3.10184	13.37834
7	3.21606	-3.09231	13.37014
8	3.23751	-3.09240	13.36990
9	3.22885	-3.09239	13.36986
10	3.23250	-3.09239	13.36986
11	3.23099	-3.09239	13.36986
12	3.23162	-3.09239	13.36986
13	3.23136	-3.09239	13.36986
14	3.23147	-3.09239	13.36986
15	3.23142	-3.09239	13.36986

**** Optimization Procedure Converged ****

15	<u>3.23142</u>	<u>-3.09239</u>	13.36986
----	----------------	-----------------	----------

$\uparrow \log k$ $\leftarrow \log k$

TABLE 4 Description of Chemical Equilibrium

TABLE 4.1 Description of Chemical Equilibrium: T, Y

	T Cu(ads)	Y Cu(ads)	T H[+]	Y H[+]
1	1.580D-06	-1.199D-06	0.000D+00	1.002D-03
2	8.900D-07	1.356D-06	0.000D+00	3.134D-04
3	6.760D-06	-1.931D-06	0.000D+00	9.130D-05
4	7.030D-06	-1.480D-06	0.000D+00	2.104D-05
5	9.720D-06	-4.028D-06	0.000D+00	-1.173D-06
6	1.027D-05	-4.040D-06	0.000D+00	-9.426D-06
7	1.082D-05	-2.943D-07	0.000D+00	-2.083D-05
8	1.915D-05	8.253D-06	0.000D+00	-5.657D-05
9	6.868D-05	-1.605D-05	0.000D+00	-1.091D-04
10	7.440D-05	-7.418D-07	0.000D+00	-1.528D-04
11	8.012D-05	5.747D-06	0.000D+00	-1.774D-04
12	8.833D-05	2.853D-06	0.000D+00	-1.886D-04
13	9.193D-05	1.135D-06	0.000D+00	-1.982D-04
14	9.268D-05	9.924D-07	0.000D+00	-2.208D-04
15	9.263D-05	1.225D-06	0.000D+00	-2.899D-04

TABLE 4.2 Description of Chemical Equilibrium: log C

	H[+]	OH[-]	Cu[2+]	CuOH[+]	Cu(OH)2	XOH2
[+]						
1	-3.000	-11.000	-4.027	-9.027	-15.327	-6
.284						
2	-3.500	-10.500	-4.035	-8.535	-14.335	-6
.505						
3	-4.000	-10.000	-4.048	-8.048	-13.348	-7
.160						
4	-4.500	-9.500	-4.051	-7.551	-12.351	-8
.096						
5	-5.000	-9.000	-4.052	-7.052	-11.352	-9

Cump100.out

.089						
6	-5.500	-8.500	-4.056	-6.556	-10.356	-10
.084						
7	-6.000	-8.000	-4.080	-6.080	-9.380	-11
.060						
8	-6.500	-7.500	-4.187	-5.687	-8.487	-11
.953						
9	-7.000	-7.000	-4.420	-5.420	-7.720	-12
.720						
10	-7.500	-6.500	-4.803	-5.303	-7.103	-13
.337						
11	-8.000	-6.000	-5.379	-5.379	-6.679	-13
.761						
12	-8.500	-5.500	-6.156	-5.656	-6.456	-13
.984						
13	-9.000	-5.000	-7.065	-6.065	-6.365	-14
.075						
14	-9.500	-4.500	-8.030	-6.530	-6.330	-14
.110						
15	-10.000	-4.000	-9.009	-7.009	-6.309	-14
.131						

TABLE 4.2 Description of Chemical Equilibrium: log C

	XOH	XO[-]	XOCu[+]	YOH2[+]	YOH	YO[-]
1	-5.369	-6.334	-6.419	-4.652	-3.737	-4
.702						
2	-5.559	-6.493	-5.649	-4.682	-3.736	-4
.671						
3	-6.180	-7.081	-5.316	-4.716	-3.737	-4
.637						
4	-7.105	-7.993	-5.256	-4.729	-3.737	-4
.626						
5	-8.093	-8.978	-5.249	-4.733	-3.737	-4
.622						
6	-9.082	-9.959	-5.249	-4.741	-3.738	-4
.616						
7	-10.010	-10.840	-5.249	-4.798	-3.749	-4
.579						
8	-10.711	-11.348	-5.249	-5.043	-3.800	-4
.438						
9	-11.168	-11.496	-5.249	-5.475	-3.924	-4
.252						
10	-11.494	-11.531	-5.249	-5.932	-4.089	-4
.126						
11	-11.711	-11.540	-5.249	-6.285	-4.234	-4
.063						
12	-11.823	-11.542	-5.249	-6.480	-4.319	-4

.038						
13	-11.868	-11.542	-5.249	-6.560	-4.354	-4
.028						
14	-11.886	-11.541	-5.249	-6.593	-4.369	-4
.024						
15	-11.895	-11.539	-5.249	-6.613	-4.377	-4
.021						

TABLE 4.2 Description of Chemical Equilibrium: $\log C$ *conc. des espèces libres*

	YOCu[+]
1	-11.111
2	-10.150
3	-9.196
4	-8.212
5	-7.217
6	-6.229
7	-5.311
8	-4.662
9	-4.328
10	-4.167
11	-4.096
12	-4.068
13	-4.058
14	-4.055
15	-4.054

TABLE 4.3 Description of Chemical Equilibrium: C (mol/L)

	H[+]	OH[-]	Cu[2+]	CuOH[+]	Cu(OH)2	XOH2
[+]						
1	1.000D-03	1.000D-11	9.406D-05	9.406D-10	4.714D-16	5.2
01D-07						
2	3.162D-04	3.162D-11	9.219D-05	2.915D-09	4.621D-15	3.1
28D-07						
3	1.000D-04	1.000D-10	8.960D-05	8.960D-09	4.491D-14	6.9
20D-08						
4	3.162D-05	3.162D-10	8.886D-05	2.810D-08	4.454D-13	8.0
11D-09						
5	1.000D-05	1.000D-09	8.866D-05	8.866D-08	4.444D-12	8.1
55D-10						
6	3.162D-06	3.162D-09	8.793D-05	2.781D-07	4.407D-11	8.2
36D-11						
7	1.000D-06	1.000D-08	8.308D-05	8.308D-07	4.164D-10	8.7
18D-12						
8	3.162D-07	3.162D-08	6.498D-05	2.055D-06	3.257D-09	1.1
15D-12						
9	1.000D-07	1.000D-07	3.799D-05	3.799D-06	1.904D-08	1.9
07D-13						
10	3.162D-08	3.162D-07	1.573D-05	4.974D-06	7.883D-08	4.6

05D-14						
11	1.000D-08	1.000D-06	4.182D-06	4.182D-06	2.096D-07	1.7
32D-14						
12	3.162D-09	3.162D-06	6.984D-07	2.209D-06	3.500D-07	1.0
37D-14						
13	1.000D-09	1.000D-05	8.600D-08	8.600D-07	4.310D-07	8.4
22D-15						
14	3.162D-10	3.162D-05	9.338D-09	2.953D-07	4.680D-07	7.7
57D-15						
15	1.000D-10	1.000D-04	9.793D-10	9.793D-08	4.908D-07	7.3
96D-15						

TABLE 4.3 Description of Chemical Equilibrium: C (mol/L)

	XOH	XO[-]	XOCu[+]	YOH2[+]	YOH	YO[-]
1	4.276D-06	4.635D-07	3.810D-07	2.231D-05	1.834D-04	1.9
88D-05						
2	2.761D-06	3.214D-07	2.246D-06	2.078D-05	1.835D-04	2.1
35D-05						
3	6.602D-07	8.304D-08	4.829D-06	1.921D-05	1.833D-04	2.3
06D-05						
4	7.856D-08	1.016D-08	5.544D-06	1.868D-05	1.832D-04	2.3
69D-05						
5	8.072D-09	1.053D-09	5.631D-06	1.850D-05	1.831D-04	2.3
90D-05						
6	8.287D-10	1.099D-10	5.640D-06	1.815D-05	1.826D-04	2.4
23D-05						
7	9.776D-11	1.445D-11	5.641D-06	1.591D-05	1.784D-04	2.6
38D-05						
8	1.947D-11	4.483D-12	5.641D-06	9.064D-06	1.583D-04	3.6
45D-05						
9	6.792D-12	3.190D-12	5.641D-06	3.348D-06	1.193D-04	5.6
00D-05						
10	3.208D-12	2.946D-12	5.641D-06	1.170D-06	8.153D-05	7.4
88D-05						
11	1.947D-12	2.885D-12	5.641D-06	5.192D-07	5.837D-05	8.6
49D-05						
12	1.502D-12	2.869D-12	5.641D-06	3.315D-07	4.802D-05	9.1
71D-05						
13	1.354D-12	2.868D-12	5.641D-06	2.751D-07	4.422D-05	9.3
69D-05						
14	1.301D-12	2.874D-12	5.641D-06	2.551D-07	4.278D-05	9.4
54D-05						
15	1.273D-12	2.888D-12	5.641D-06	2.438D-07	4.196D-05	9.5
19D-05						

→ TABLE 4.3 Description of Chemical Equilibrium: C (mol/L)

YOCu[+]

conc.
des espèces
libres

1	7.752D-12
2	7.079D-11
3	6.361D-10
4	6.135D-09
5	6.062D-08
6	5.897D-07
7	4.885D-06
8	2.176D-05
9	4.699D-05
10	6.802D-05
11	8.023D-05
12	8.554D-05
13	8.742D-05
14	8.803D-05
15	8.821D-05

TABLE 4.4 Description of Chemical Equilibrium: log X

	X-Psi	Cu[+]	XOH	YOH	Cu(ads)	H[+]
1	-3.255	-4.027	-5.369	-3.737	0.000	-3.000
2	-2.786	-4.035	-5.559	-3.736	0.000	-3.500
3	-2.320	-4.048	-6.180	-3.737	0.000	-4.000
4	-1.831	-4.051	-7.105	-3.737	0.000	-4.500
5	-1.336	-4.052	-8.093	-3.737	0.000	-5.000
6	-0.843	-4.056	-9.082	-3.738	0.000	-5.500
7	-0.390	-4.080	-10.010	-3.749	0.000	-6.000
8	-0.082	-4.187	-10.711	-3.800	0.000	-6.500
9	0.108	-4.420	-11.168	-3.924	0.000	-7.000
10	0.317	-4.803	-11.494	-4.089	0.000	-7.500
11	0.609	-5.379	-11.711	-4.234	0.000	-8.000
12	0.999	-6.156	-11.823	-4.319	0.000	-8.500
13	1.454	-7.065	-11.868	-4.354	0.000	-9.000
14	1.936	-8.030	-11.886	-4.369	0.000	-9.500
15	2.424	-9.009	-11.895	-4.377	0.000	-10.000

TABLE 4.5 Description of Chemical Equilibrium: X (mol/L)

	X-Psi	Cu[+]	XOH	YOH	Cu(ads)	H[+]
1	5.559D-04	9.406D-05	4.276D-06	1.834D-04	1.000D+00	1.0
00D-03						
2	1.637D-03	9.219D-05	2.761D-06	1.835D-04	1.000D+00	3.1
62D-04						
3	4.791D-03	8.960D-05	6.602D-07	1.833D-04	1.000D+00	1.0
00D-04						
4	1.474D-02	8.886D-05	7.856D-08	1.832D-04	1.000D+00	3.1
62D-05						
5	4.618D-02	8.866D-05	8.072D-09	1.831D-04	1.000D+00	1.0
00D-05						
6	1.436D-01	8.793D-05	8.287D-10	1.826D-04	1.000D+00	3.1

62D-06						
7	4.076D-01	8.308D-05	9.776D-11	1.784D-04	1.000D+00	1.0
00D-06						
8	8.275D-01	6.498D-05	1.947D-11	1.583D-04	1.000D+00	3.1
62D-07						
9	1.283D+00	3.799D-05	6.792D-12	1.193D-04	1.000D+00	1.0
00D-07						
10	2.075D+00	1.573D-05	3.208D-12	8.153D-05	1.000D+00	3.1
62D-08						
11	4.066D+00	4.182D-06	1.947D-12	5.837D-05	1.000D+00	1.0
00D-08						
12	9.978D+00	6.984D-07	1.502D-12	4.802D-05	1.000D+00	3.1
62D-09						
13	2.844D+01	8.600D-08	1.354D-12	4.422D-05	1.000D+00	1.0
00D-09						
14	8.621D+01	9.338D-09	1.301D-12	4.278D-05	1.000D+00	3.1
62D-10						
15	2.656D+02	9.793D-10	1.273D-12	4.196D-05	1.000D+00	1.0
00D-10						

TABLE 4.6 Description of Chemical Equilibrium: Electrostatics

	TO (mol/L)	(C/M^2)	LOG XO	PSIO(V)
1	2.862D-06	7.869D-02	-3.255D+00	1.925D-01
2	1.666D-06	4.580D-02	-2.786D+00	1.648D-01
3	9.709D-07	2.669D-02	-2.320D+00	1.372D-01
4	5.480D-07	1.506D-02	-1.831D+00	1.083D-01
5	2.997D-07	8.239D-03	-1.336D+00	7.900D-02
6	1.526D-07	4.194D-03	-8.427D-01	4.985D-02
7	6.265D-08	1.722D-03	-3.897D-01	2.305D-02
8	1.280D-08	3.519D-04	-8.221D-02	4.863D-03
9	-1.688D-08	-4.641D-04	1.083D-01	-6.406D-03
10	-5.039D-08	-1.385D-03	3.170D-01	-1.875D-02
11	-1.027D-07	-2.823D-03	6.092D-01	-3.604D-02
12	-1.919D-07	-5.276D-03	9.990D-01	-5.910D-02
13	-3.474D-07	-9.551D-03	1.454D+00	-8.601D-02
14	-6.197D-07	-1.704D-02	1.936D+00	-1.145D-01
15	-1.096D-06	-3.014D-02	2.424D+00	-1.434D-01

TABLE 4.8 Estimated Standard Deviation in Experimental Data: ST, SX

	ST	SX
	Cu(ads)	H[+]
1	1.016D-06	2.303D-05
2	1.009D-06	7.283D-06
3	1.068D-06	2.303D-06
4	1.070D-06	7.283D-07
5	1.097D-06	2.303D-07
6	1.103D-06	7.283D-08

7	1.108D-06	2.303D-08
8	1.192D-06	7.283D-09
9	1.687D-06	2.303D-09
10	1.744D-06	7.283D-10
11	1.801D-06	2.303D-10
12	1.883D-06	7.283D-11
13	1.919D-06	2.303D-11
14	1.927D-06	7.283D-12
15	1.926D-06	2.303D-12

TABLE 5 INTERMEDIATE QUANTITIES IN OPTIMIZATION PROCEDURE
VALUES FOR Y OF GROUP II COMPONENT: Cu(ads)

TABLE 5.1 Derivatives for Propagation of Error: (dY/dT), (dY/dX)						
(dY/dT)	(dY/dT)	(dY/dT)	(dY/dT)	(dY/dT)	(dY/dT)	(dY/dX)
X-Psi	Cu[+]	XOH	YOH	Cu(ads)	Cu(a	
ds)						
1	7.794D-03	3.734D-03	6.668D-02	-8.377D-05	-1.000D+00	3.5
12D-07						
2	2.972D-02	1.402D-02	3.807D-01	7.551D-05	-1.000D+00	1.2
93D-06						
3	1.613D-02	7.581D-03	8.357D-01	2.775D-04	-1.000D+00	6.7
94D-07						
4	2.422D-03	1.134D-03	9.794D-01	8.078D-05	-1.000D+00	1.0
08D-07						
5	1.697D-03	7.926D-04	9.958D-01	3.086D-04	-1.000D+00	7.0
34D-08						
6	1.400D-02	6.539D-03	9.793D-01	2.937D-03	-1.000D+00	5.7
68D-07						
7	1.011D-01	4.818D-02	8.507D-01	2.311D-02	-1.000D+00	4.0
43D-06						
8	2.806D-01	1.546D-01	5.648D-01	8.855D-02	-1.000D+00	1.0
36D-05						
9	3.315D-01	2.688D-01	3.997D-01	1.606D-01	-1.000D+00	1.1
24D-05						
10	2.915D-01	3.980D-01	3.105D-01	1.888D-01	-1.000D+00	8.2
71D-06						
11	2.132D-01	5.667D-01	2.201D-01	1.595D-01	-1.000D+00	4.8
58D-06						
12	1.239D-01	7.493D-01	1.268D-01	9.827D-02	-1.000D+00	2.4
40D-06						
13	6.471D-02	8.692D-01	6.610D-02	5.241D-02	-1.000D+00	1.1
97D-06						
14	3.931D-02	9.205D-01	4.019D-02	3.211D-02	-1.000D+00	7.1
12D-07						
15	3.079D-02	9.376D-01	3.157D-02	2.530D-02	-1.000D+00	5.5
30D-07						

TABLE 5.1 Derivatives for Propagation of Error: (dY/dT) , (dY/dX)

	H[+]
1	-6.912D-04
2	-8.096D-03
3	-1.351D-02
4	-6.355D-03
5	-1.403D-02
6	-3.638D-01
7	-8.038D+00
8	-6.448D+01
9	-2.142D+02
10	-4.579D+02
11	-7.091D+02
12	-8.497D+02
13	-8.850D+02
14	-8.745D+02
15	-7.666D+02

TABLE 5.2 Terms in Equation for Propagation of Error:
 $((dY/dT)*ST)^2$, $((dY/dX)*SX)^2$

	T Cu(ads)	X H[+]
1	1.032D-12	2.534D-16
2	1.018D-12	3.476D-15
3	1.140D-12	9.677D-16
4	1.146D-12	2.142D-17
5	1.204D-12	1.045D-17
6	1.216D-12	7.020D-16
7	1.228D-12	3.427D-14
8	1.420D-12	2.205D-13
9	2.845D-12	2.433D-13
10	3.042D-12	1.112D-13
11	3.244D-12	2.667D-14
12	3.547D-12	3.829D-15
13	3.684D-12	4.154D-16
14	3.713D-12	4.056D-17
15	3.711D-12	3.117D-18

TABLE 5.3 Terms in Weighted Sum of Squares

	SY*SY	SY	Y	Y/SY	(Y/SY)^2	T
1	1.032D-12	1.016D-06	-1.199D-06	-1.180D+00	1.393D+00	1.5
80D-06						
2	1.021D-12	1.011D-06	1.356D-06	1.341D+00	1.799D+00	8.9
00D-07						
3	1.141D-12	1.068D-06	-1.931D-06	-1.808D+00	3.268D+00	6.7

60D-06							
4	1.146D-12	1.070D-06	-1.480D-06	-1.382D+00	1.911D+00	7.0	
30D-06							
5	1.204D-12	1.097D-06	-4.028D-06	-3.671D+00	1.348D+01	9.7	
20D-06							
6	1.217D-12	1.103D-06	-4.040D-06	-3.663D+00	1.342D+01	1.0	
27D-05							
7	1.262D-12	1.124D-06	-2.943D-07	-2.619D-01	6.861D-02	1.0	
82D-05							
8	1.640D-12	1.281D-06	8.253D-06	6.444D+00	4.153D+01	1.9	
15D-05							
9	3.089D-12	1.757D-06	-1.605D-05	-9.130D+00	8.336D+01	6.8	
68D-05							
10	3.153D-12	1.776D-06	-7.418D-07	-4.178D-01	1.745D-01	7.4	
40D-05							
11	3.271D-12	1.809D-06	5.747D-06	3.178D+00	1.010D+01	8.0	
12D-05							
12	3.551D-12	1.884D-06	2.853D-06	1.514D+00	2.292D+00	8.8	
33D-05							
13	3.684D-12	1.919D-06	1.135D-06	5.914D-01	3.498D-01	9.1	
93D-05							
14	3.713D-12	1.927D-06	9.924D-07	5.150D-01	2.653D-01	9.2	
68D-05							
15	3.711D-12	1.926D-06	1.225D-06	6.362D-01	4.047D-01	9.2	
63D-05							

TABLE 5.3 Terms in Weighted Sum of Squares

	Y/T
1	-7.589D-01
2	1.523D+00
3	-2.856D-01
4	-2.105D-01
5	-4.144D-01
6	-3.934D-01
7	-2.720D-02
8	4.310D-01
9	-2.336D-01
10	-9.970D-03
11	7.173D-02
12	3.230D-02
13	1.235D-02
14	1.071D-02
15	1.323D-02

TABLE 6 OPTIMIZATION PROCEDURE
VALUES FOR Y OF GROUP II COMPONENT: Cu(ads)

TABLE 6.1 Derivatives for Normal Matrix:

	$K^*(dY/dK)/SY, \quad T^*(dY/dT)/SY, \quad X^*(dY/dX)/SY$	
	K	K
	XOCu[+]	YOCu[+]
1	3.457D-01	7.544D-06
2	1.279D+00	6.698D-05
3	6.355D-01	5.813D-04
4	8.850D-02	5.711D-03
5	9.021D-03	5.509D-02
6	9.061D-04	5.221D-01
7	9.104D-05	3.598D+00
8	1.032D-05	8.093D+00
9	1.748D-06	6.394D+00
10	6.080D-07	4.658D+00
11	2.520D-07	2.686D+00
12	1.069D-07	1.295D+00
13	4.926D-08	6.236D-01
14	2.876D-08	3.691D-01
15	2.227D-08	2.871D-01

TABLE 6.2 Derivatives for Right Hand Side of Normal Equations:
 $K^*(dY/dK)*Y/(SY^2), \quad T^*(dY/dT)*Y/(SY^2), \quad X^*(dY/dX)*Y/(SY^2)$

	K	K
	XOCu[+]	YOCu[+]
1	-4.080D-01	-8.903D-06
2	1.716D+00	8.984D-05
3	-1.149D+00	-1.051D-03
4	-1.223D-01	-7.895D-03
5	-3.312D-02	-2.023D-01
6	-3.319D-03	-1.912D+00
7	-2.385D-05	-9.425D-01
8	6.649D-05	5.215D+01
9	-1.596D-05	-5.838D+01
10	-2.540D-07	-1.946D+00
11	8.007D-07	8.535D+00
12	1.618D-07	1.961D+00
13	2.914D-08	3.688D-01
14	1.481D-08	1.901D-01
15	1.417D-08	1.826D-01

TABLE 7 Optimization Procedure - Final Step

TABLE 7.1 Normal Matrix: Sum of $U*V*(dY/dU)*(dY/dV)/(SY^2)$

	K	K
	XOCu[+]	YOCu[+]
1 K: XOCu[+]	2.167D+00	2.359D-03
2 K: YOCu[+]	2.359D-03	1.508D+02

TABLE 7.2 Right Hand Side of Normal Equations: Sum of $U \cdot (dY/dU) \cdot Y / (SY^2)$

	K	K
	XOCu[+]	YOCu[+]
1	-9.545D-05	3.353D-09

TABLE 7.3 Inverse of Normal Matrix = Covariance Matrix: $S(U,V) \cdot S(U,V) / (U \cdot V)$

	K	K
	XOCu[+]	YOCu[+]
1 K: XOCu[+]	4.615D-01	-7.220D-06
2 K: YOCu[+]	-7.220D-06	6.631D-03

TABLE 7.4 Solution to Normal Equations: Delta K/K, Delta T/T, Delta X/X

	K	K
	XOCu[+]	YOCu[+]
1	-4.405D-05	7.114D-10

TABLE 7.5 Statistics

→ TABLE 7.5.1 Standard Deviation: $S(\text{LOG } K)$, $S(T)$, $S(\text{LOG } X)$

	K	K
	XOCu[+]	YOCu[+]
1	2.950D-01	3.537D-02 = 0.03537

TABLE 7.5.2 Linear Correlation Coefficients: $S(U,V)^2 / S(U,U) \cdot S(V,V)$

	K	K
	XOCu[+]	YOCu[+]
1 K: XOCu[+]	1.000D+00	-1.305D-04
2 K: YOCu[+]	-1.305D-04	1.000D+00

TABLE 3 Values of Adjustable Parameters at each Iteration

	GK(XOCu[+])	GK(YOCu[+])	WSOS/DF
0	-1.00000	-6.00000	631.58273
1	0.40044	-5.29857	447.97060
2	1.53757	-4.64072	314.21836
3	2.18716	-3.99591	210.19091
4	2.56395	-3.36208	125.85171
5	2.82391	-2.77876	66.31562
6	3.04308	-2.31489	35.84262
7	3.22856	-2.02185	26.34971
8	3.37372	-1.89007	24.81376
9	3.47892	-1.85429	24.69648
10	3.55036	-1.84832	24.68493
11	3.59616	-1.84752	24.68155
12	3.62414	-1.84741	24.68038
13	3.64061	-1.84740	24.67999
14	3.65007	-1.84740	24.67986
15	3.65542	-1.84740	24.67982
16	3.65841	-1.84740	24.67981
17	3.66008	-1.84740	24.67981
18	3.66101	-1.84740	24.67980
19	3.66152	-1.84740	24.67980
20	3.66180	-1.84740	24.67980
21	3.66196	-1.84740	24.67980
22	3.66205	-1.84740	24.67980
23	3.66209	-1.84740	24.67980
**** Optimization Procedure Converged ****			
23	3.66209	-1.84740	24.67980

TABLE 7.5 Statistics

TABLE 7.5.1 Standard Deviation: $S(\text{LOG } K)$, $S(T)$, $S(\text{LOG } X)$

	K	K
	XOCu[+]	YOCu[+]
1	2.926D-01	3.575D-02

TABLE 7.5.2 Linear Correlation Coefficients: $S(U,V)^2/S(U,U)*S(V,V)$

	K	K
	XOCu[+]	YOCu[+]
1 K: XOCu[+]	1.000D+00	-7.282D-04
2 K: YOCu[+]	-7.282D-04	1.000D+00

TABLE 4.3 Description of Chemical Equilibrium: C (mol/L)

	XOH	XO[-]	XOCu[+]	YOH2[+]	YOH	YO[-]
1	3.466D-06	2.422D-07	1.279D-06	3.381D-05	1.793D-04	1.2
53D-05						
2	1.396D-06	1.248D-07	3.914D-06	2.690D-05	1.824D-04	1.6
30D-05						
3	2.296D-07	2.426D-08	5.358D-06	2.288D-05	1.833D-04	1.9
37D-05						
4	2.657D-08	3.090D-09	5.608D-06	2.079D-05	1.834D-04	2.1
32D-05						
5	2.921D-09	3.671D-10	5.637D-06	1.914D-05	1.824D-04	2.2
93D-05						
6	3.878D-10	5.952D-11	5.641D-06	1.509D-05	1.757D-04	2.6
95D-05						
7	9.183D-11	2.473D-11	5.641D-06	7.322D-06	1.496D-04	4.0
28D-05						
8	3.467D-11	1.982D-11	5.641D-06	2.480D-06	1.075D-04	6.1
47D-05						
9	1.681D-11	1.888D-11	5.641D-06	8.344D-07	7.110D-05	7.9
86D-05						
10	1.050D-11	1.871D-11	5.641D-06	3.752D-07	5.070D-05	9.0
29D-05						
11	8.602D-12	1.877D-11	5.641D-06	2.612D-07	4.324D-05	9.4
36D-05						
12	8.040D-12	1.894D-11	5.641D-06	2.282D-07	4.078D-05	9.6
07D-05						
13	7.672D-12	1.923D-11	5.641D-06	2.051D-07	3.899D-05	9.7
71D-05						
14	7.195D-12	1.969D-11	5.641D-06	1.762D-07	3.658D-05	1.0
01D-04						
15	6.474D-12	2.042D-11	5.641D-06	1.376D-07	3.292D-05	1.0
38D-04						

TABLE 4.3 Description of Chemical Equilibrium: C (mol/L)

	YOCu[+]
1	2.046D-10
2	1.582D-09
3	1.324D-08
4	1.197D-07
5	1.089D-06
6	7.904D-06
7	2.843D-05
8	5.413D-05
9	7.381D-05
10	8.423D-05
11	8.774D-05
12	8.852D-05
13	8.870D-05
14	8.874D-05
15	8.874D-05

Pbmp100.out

TABLE 3 Values of Adjustable Parameters at each Iteration

	GK(XOPb[+])	GK(YOPb[+])	WSOS/DF
0	-1.00000	-6.00000	89.56226
1	-0.09116	-5.41743	61.66498
2	0.64883	-4.85302	40.67791
3	1.33985	-4.29619	23.78701
4	1.99903	-3.76382	11.19242
5	2.59838	-3.32040	4.46939
6	3.13589	-3.05853	2.35938
7	3.56861	-2.98840	1.81450
8	3.91619	-2.98764	1.54321
9	4.16808	-2.98769	1.41407
10	4.34965	-2.98768	1.35274
11	4.48170	-2.98768	1.32302
12	4.57367	-2.98768	1.30975
13	4.63272	-2.98768	1.30467
14	4.66738	-2.98768	1.30301
15	4.68622	-2.98768	1.30254
16	4.69595	-2.98768	1.30242
17	4.70081	-2.98768	1.30239
18	4.70319	-2.98768	1.30239
19	4.70436	-2.98768	1.30239
20	4.70492	-2.98768	1.30239
21	4.70519	-2.98768	1.30239
22	4.70532	-2.98768	1.30239
23	4.70539	-2.98768	1.30239
**** Optimization Procedure Converged ****			
23	4.70539	-2.98768	1.30239

Pbmp100.out

TABLE 7.5 Statistics

TABLE 7.5.1 Standard Deviation: S(LOG K), S(T), S(LOG X)

	K	K
	XOPb[+]	YOPb[+]
1	3.111D-01	8.531D-02

TABLE 7.5.2 Linear Correlation Coefficients: S(U,V)^2/S(U,U)*S(V,V)

	K	K
	XOPb[+]	YOPb[+]
1 K: XOPb[+]	1.000D+00	-1.846D-05
2 K: YOPb[+]	-1.846D-05	1.000D+00

TABLE 4.3 Description of Chemical Equilibrium: C (mol/L)

J	XOH	XO[-]	XOPb[+]	YOH2[+]	YOH	YO[-]
1	2.880D-06	3.244D-07	2.100D-06	2.147D-05	1.835D-04	2.0
67D-05						
2	7.774D-07	9.574D-08	4.685D-06	1.963D-05	1.834D-04	2.2
59D-05						
3	9.849D-08	1.259D-08	5.520D-06	1.890D-05	1.833D-04	2.3
43D-05						
4	1.023D-08	1.324D-09	5.628D-06	1.865D-05	1.832D-04	2.3
73D-05						
5	1.034D-09	1.348D-10	5.640D-06	1.852D-05	1.832D-04	2.3
88D-05						
6	1.055D-10	1.386D-11	5.641D-06	1.836D-05	1.830D-04	2.4
05D-05						
7	1.193D-11	1.631D-12	5.641D-06	1.750D-05	1.815D-04	2.4
82D-05						
8	2.234D-12	3.664D-13	5.641D-06	1.399D-05	1.741D-04	2.8
56D-05						
9	9.980D-13	2.115D-13	5.641D-06	1.010D-05	1.624D-04	3.4
43D-05						
10	8.021D-13	1.889D-13	5.641D-06	8.806D-06	1.573D-04	3.7
05D-05						
11	7.722D-13	1.861D-13	5.641D-06	8.548D-06	1.563D-04	3.7
65D-05						
12	7.663D-13	1.865D-13	5.641D-06	8.447D-06	1.559D-04	3.7
95D-05						
13	7.639D-13	1.881D-13	5.641D-06	8.332D-06	1.556D-04	3.8
33D-05						
14	7.613D-13	1.911D-13	5.641D-06	8.149D-06	1.552D-04	3.8
96D-05						

TABLE 4.3 Description of Chemical Equilibrium: C (mol/L)

	YOPb[+]
1	2.712D-12
2	2.240D-11
3	2.082D-10
4	2.045D-09
5	2.025D-08
6	1.983D-07
7	1.741D-06
8	8.915D-06
9	1.862D-05
10	2.243D-05
11	2.314D-05
12	2.327D-05
13	2.330D-05
14	2.331D-05

TABLE 3 Values of Adjustable Parameters at each Iteration

	GK(XOPb[+])	GK(YOPb[+])	WSOS/DF
0	-1.00000	-6.00000	159.58686
1	0.34812	-5.51166	126.85522
2	1.66737	-5.05033	101.83278
3	2.83866	-4.58350	83.07017
4	3.82151	-4.10196	68.89893
5	4.50702	-3.60259	57.76149
6	4.89314	-3.08898	47.75208
7	5.02092	-2.57689	38.77905
8	5.02339	-2.09361	31.41639
9	5.02281	-1.66395	25.93203
10	5.02251	-1.28282	21.72218
11	5.02177	-0.93356	18.33360
12	5.02046	-0.61412	15.63130
13	5.01829	-0.32830	13.60064
14	5.01525	-0.08866	12.29757
15	5.01181	0.09417	11.60924
16	5.00865	0.22144	11.30273
17	5.00622	0.30293	11.18461
18	5.00460	0.35145	11.14472
19	5.00363	0.37873	11.13226
20	5.00309	0.39350	11.12858
21	5.00279	0.40131	11.12751
22	5.00264	0.40538	11.12720
23	5.00256	0.40749	11.12710
24	5.00252	0.40859	11.12706
25	5.00249	0.40915	11.12705
26	5.00248	0.40944	11.12705
27	5.00248	0.40959	11.12704
28	5.00247	0.40966	11.12704
**** Optimization Procedure Converged ****			
28	5.00247	0.40966	11.12704

TABLE 7.5 Statistics

TABLE 7.5.1 Standard Deviation: S(LOG K), S(T), S(LOG X)

	K XOPb[+]	K YOPb[+]
1	3.502D-01	8.669D-02

TABLE 7.5.2 Linear Correlation Coefficients: $S(U,V)^2/S(U,U)*S(V,V)$

	K XOPb[+]	K YOPb[+]
1 K: XOPb[+]	1.000D+00	-1.197D-02
2 K: YOPb[+]	-1.197D-02	1.000D+00

TABLE 4.3 Description of Chemical Equilibrium: C (mol/L)

	XOH	XO[-]	<u>(XOPb[+])</u>	YOH2[+]	YOH	YO[-]
1 04D-05	1.670D-06	1.211D-07	3.546D-06	3.270D-05	1.798D-04	1.3
2 75D-05	3.346D-07	3.071D-08	5.228D-06	2.622D-05	1.826D-04	1.6
3 66D-05	4.352D-08	4.677D-09	5.587D-06	2.244D-05	1.829D-04	1.9
4 95D-05	6.197D-09	7.907D-10	5.633D-06	1.859D-05	1.799D-04	2.2
5 18D-05	1.735D-09	2.988D-10	5.639D-06	1.296D-05	1.694D-04	2.9
6 69D-05	1.074D-09	2.332D-10	5.640D-06	9.702D-06	1.598D-04	3.4
7 62D-05	9.792D-10	2.284D-10	5.640D-06	8.874D-06	1.570D-04	3.6
8 39D-05	9.663D-10	2.312D-10	5.640D-06	8.612D-06	1.563D-04	3.7
9 01D-05	9.626D-10	2.348D-10	5.640D-06	8.423D-06	1.558D-04	3.8
10 78D-05	9.592D-10	2.395D-10	5.640D-06	8.199D-06	1.553D-04	3.8
11 95D-05	9.539D-10	2.467D-10	5.640D-06	7.872D-06	1.545D-04	3.9
12 88D-05	9.451D-10	2.587D-10	5.640D-06	7.370D-06	1.530D-04	4.1
13 11D-05	9.298D-10	2.786D-10	5.640D-06	6.623D-06	1.505D-04	4.5
14 41D-05	9.034D-10	3.113D-10	5.640D-06	5.596D-06	1.463D-04	5.0
15 79D-05	8.594D-10	3.631D-10	5.640D-06	4.342D-06	1.392D-04	5.8

TABLE 4.3 Description of Chemical Equilibrium: C (mol/L)

	<u>YOPb[+]</u>
1	9.753D-09
2	7.283D-08
3	5.997D-07
4	4.176D-06
5	1.406D-05
6	2.143D-05
7	2.309D-05
8	2.330D-05
9	2.332D-05
10	2.332D-05
11	2.332D-05
12	2.332D-05
13	2.332D-05
14	2.332D-05
15	2.332D-05

	A	B	C	D	E	F	G
1	Efeito do pH sobre a adsorção do Cu(II)						
2	Para 100 mg/L de MP		Cu tot = 94,44 $\mu\text{mol/L}$				
3		($\mu\text{mol/L}$)	%	($\mu\text{mol/L}$)	($\mu\text{mol/L}$)	D+E($\mu\text{mol/L}$)	%
4	pH	Cu(ads) exp.	Cu(ads) exp.	YOCu[+]	XOCu[+]	Cu(ads)ajust	Cu(ads)ajust
5	3	1,580	1,673	7,752E-06	3,810E-01	3,810E-01	0,4034
6	3,5	0,8900	0,9424	7,079E-05	2,246	2,246E+00	2,378
7	4	6,760	7,158	6,361E-04	4,829	4,830E+00	5,114
8	4,5	7,030	7,444	6,135E-03	5,544	5,550E+00	5,877
9	5	9,720	10,29	6,062E-02	5,631	5,692E+00	6,027
10	5,5	10,27	10,87	5,897E-01	5,640	6,230E+00	6,596
11	6	10,82	11,46	4,885	5,641	1,053E+01	11,15
12	6,5	19,15	20,28	21,76	5,641	2,740E+01	29,01
13	7	68,68	72,72	46,99	5,641	5,263E+01	55,73
14	7,5	74,40	78,78	68,02	5,641	7,366E+01	78,00
15	8	80,12	84,84	80,23	5,641	8,587E+01	90,93
16	8,5	88,33	93,53	85,54	5,641	9,118E+01	96,55
17	9	91,93	97,35	87,42	5,641	9,306E+01	98,54
18	9,5	92,68	98,14	88,03	5,641	9,367E+01	99,19
19	10	92,63	98,09	88,21	5,641	9,385E+01	99,38

C:\CUMOFIT.XLS

	A	B	C	D	E	F	G
1	Efeito do pH sobre a adsorção do Cu(II) para						
2	suspensão contendo 1000 mg/L de MP		Cu tot = 94,44 $\mu\text{mol/L}$				
3		($\mu\text{mol/L}$)	%	($\mu\text{mol/L}$)	($\mu\text{mol/L}$)	D+E($\mu\text{mol/L}$)	%
4	pH	Cu(ads) exp.	Cu(ads) exp.	YOCu[+]	XOCu[+]	Cu(ads)ajust	Cu(ads)ajust
5	3	2,410	2,552	2,046E-04	1,279	1,279E+00	1,355
6	3,5	2,410	2,552	0,001582	3,914	3,916E+00	4,146
7	4	2,410	2,552	0,01324	5,358	5,371E+00	5,687
8	4,5	2,410	2,552	0,1197	5,608	5,728E+00	6,065
9	5	17,39	18,41	1,089	5,637	6,726E+00	7,122
10	5,5	17,53	18,56	7,904	5,641	1,355E+01	14,34
11	6	32,54	34,46	28,43	5,641	3,407E+01	36,08
12	6,5	58,05	61,47	54,13	5,641	5,977E+01	63,29
13	7	77,41	81,97	73,81	5,641	7,945E+01	84,13
14	7,5	86,32	91,40	84,23	5,641	8,987E+01	95,16
15	8	92,09	97,51	87,74	5,641	9,338E+01	98,88
16	8,5	92,52	97,97	88,52	5,641	9,416E+01	99,70
17	9	90,01	95,31	88,70	5,641	9,434E+01	99,90
18	9,5	83,49	88,41	88,74	5,641	9,438E+01	99,94
19	10	71,88	76,11	88,74	5,641	9,438E+01	99,94

C:\CUMOFIT2.XLS

2

	A	B	C	D	E	F	G
1	Efeito do pH sobre a adsorção do Pb(II) para suspensão 100 mg/L de MP						
2	Pb tot = 28,96 umol/L						
3		(umol/L)	%	(umol/L)	(umol/L)	D+E(umol/L)	%
4	pH	Pb(ads) exp.	Pb(ads) exp.	YOPb[+]	XOPb[+]	Pb(ads)ajust	Pb(ads)ajust
5	3	3,071	10,60	2,712E-06	2,100	2,100E+00	7,251
6	3,5	3,254	11,24	2,240E-05	4,685	4,685E+00	16,18
7	4	4,567	15,77	2,082E-04	5,520	5,520E+00	19,06
8	4,5	5,667	19,57	2,045E-03	5,628	5,630E+00	19,44
9	5	6,227	21,50	2,025E-02	5,640	5,660E+00	19,55
10	5,5	5,957	20,57	0,1983	5,641	5,839E+00	20,16
11	6	8,597	29,69	1,741	5,641	7,382E+00	25,49
12	6,5	12,69	43,82	8,915	5,641	1,456E+01	50,26
13	7	27,12	93,65	19,62	5,641	2,526E+01	87,23
14	7,5	26,81	92,58	22,43	5,641	2,807E+01	96,93
15	8	27,90	96,34	23,14	5,641	2,878E+01	99,38
16	8,5	28,41	98,10	23,24	5,641	2,888E+01	99,73
17	9	28,63	98,86	23,30	5,641	2,894E+01	99,93
18	9,5	27,61	95,34	23,31	5,641	2,895E+01	99,97
19	10	não obtido					

C:\P5MDFIT1.XLS

	A	B	C	D	E	F	G
1	Efeito do pH sobre a adsorção do Pb(II) para suspensão 1000 mg/L de MP						
2	Pb tot = 28,96 umol/L						
3		(umol/L)	%	(umol/L)	(umol/L)	D+E(umol/L)	%
4	pH	Pb(ads) exp.	Pb(ads) exp.	YOPb[+]	XOPb[+]	Pb(ads)ajust	Pb(ads)ajust
5	3	3,298	11,39	9,753E-03	3,546	3,556	12,28
6	3,5	5,542	19,14	7,283E-02	5,228	5,301	18,30
7	4	11,03	38,09	0,5997	5,587	6,187	21,36
8	4,5	13,63	47,06	4,176	5,633	9,809	33,87
9	5	18,37	63,43	14,06	5,639	19,70	68,02
10	5,5	21,86	75,48	21,43	5,640	27,07	93,47
11	6	20,67	71,37	23,09	5,640	28,73	99,21
12	6,5	25,95	89,61	23,30	5,640	28,94	99,93
13	7	25,74	88,88	23,32	5,640	28,96	100
14	7,5	25,35	87,53	23,32	5,640	28,96	100
15	8	24,75	85,46	23,32	5,640	28,96	100
16	8,5	26,99	93,20	23,32	5,640	28,96	100
17	9	26,75	92,37	23,32	5,640	28,96	100
18	9,5	25,67	88,64	23,32	5,640	28,96	100
19	10	25,85	89,26	23,32	5,640	28,96	100

C:\P5MDFIT2.XLS