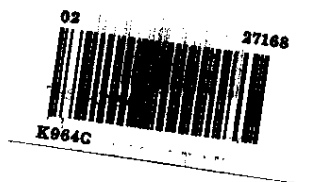


Universidade Estadual de Campinas
Instituto de Química
Departamento de Química Analítica



Dissertação de Mestrado

**COMPETIÇÃO ENTRE
COMPLEXAÇÃO E ADSORÇÃO
DE COBRE EM ESGOTO SANITÁRIO**



AIRTON KUNZ
Orientador: Prof. Dr. Wilson de Figueiredo Jardim

fevereiro de 1996



UNIDADE	IQ
N.º CHAMADA:	T/UNICAMP
	K964c
V.	Ex.
TOMBO BC	27168
PROC.	667/96
C	☐
D	☒
PREÇO	R\$ 11,00
DATA	29/03/96
N.º CPD	CM.00086162-4

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

Kunz, Airton
K964c Competição entre complexação e adsorção de cobre em
esgoto sanitário. / Airton Kunz. -- Campinas, [SP : s.n.],
1996.

Orientador: Wilson de Figueiredo Jardim.

Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de
Campinas. Instituto de Química.

1. Esgoto sanitário. 2. Complexação e adsorção. 3.
especiação de cobre. I. Jardim, Wilson de Figueiredo. II.
Universidade Estadual de Campinas. Instituto de Química.
Título.

Kunz, Airton

Competição entre complexação e
adsorção de cobre em esgoto s
anitário

T/UNICAMP/K964c

{27 168/96}

*"O verdadeiro heroísmo consiste em
persistir em mais um momento
quando tudo parece perdido."*

*A meus pais, Mario e Beatriz,
a minha irmã e a meu cunhado;
que mesmo estando distantes,
sempre acreditaram em mim
e me apoiaram.*

*À Roberta;
pelas constantes demonstrações de
amor, carinho e pelo seu incentivo
que sempre me deram forças para
a realização deste trabalho.*

Agradecimentos

- Ao prof. Wilson pela orientação deste trabalho e as oportunidades a mim concedidas.

- Ao prof. William pela acolhida em Maringá e pela importante ajuda no início do trabalho.

- Ao Jarbas, que sempre se demonstrou muito prestativo para ajudar a resolver os "pequenos problemas" que aconteceram com os programas utilizados neste trabalho, cujo profissional tenho muita admiração e respeito.

- À CAPES pela bolsa a mim concedida.

- Ao instituto de química e seus funcionários pelo apoio técnico, materiais e equipamentos.

- Ao pessoal do laboratório, Célio, Cláudia, Cris, Eduardo, Efraim, Fernando, Ileana, Ivo, Henrique, Margaret, Maria, Pedro, Raquel, Ronel, Rosana, Saliba, Soraya, Vera e Viviane pela convivência sempre agradável no laboratório.

- Aqueles que já passaram pelo laboratório; Marco, Sônia e Tuca e deixaram muita saudade.

- Aos amigos Boia, Sandra e Edgar que estiveram ao meu lado em momentos muito difíceis de minha vida e demonstraram o verdadeiro sentido da palavra amigo.

- À Dona Fara pela edição da tese.

- Enfim, a todos que de uma ou outra forma contribuíram para a realização deste trabalho.

ÍNDICE

pág.

Lista de abreviaturas.....	I
Resumo.....	II
Abstract.....	IV
I. INTRODUÇÃO.....	01
I.1 - O esgoto sanitário.....	04
I.2 - O cobre.....	07
I.3 - Estudos de especiação de cobre em sistemas aquáticos.....	08
I.4 - Complexação e adsorção de cobre.....	13
I.4.1 - Complexação.....	14
I.4.2 - Adsorção.....	17
I.5 - Métodos analíticos aplicados a estudos de especiação química..	20
I.5.1- Técnicas perturbativas.....	21
I.5.2 - Técnicas não perturbativas	22
I.6 - Objetivos do trabalho.....	23
II. PARTE EXPERIMENTAL.....	24
II.1 - Amostragem.....	25
II.2 - Reagentes e soluções.....	25
II.3 - Vidrarias.....	28
II.4 - Determinação das constantes de dissociação de ácidos fracos em esgoto sanitário.....	28
II.5 - Titulação potenciométrica de cobre em esgoto sanitário.....	29

II.6 - Determinação de cobre total por espectrometria de absorção atômica.....	31
II.7 - Determinação de carbono orgânico dissolvido.....	34
II.8 - Determinação da concentração do material particulado.....	34
II.9 - Análise elementar.....	35
III. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	36
III.1 - Determinação das constantes de dissociação de ácidos fracos presentes no esgoto sanitário.....	37
III.1.1 - Métodos de linearização de curvas de titulação potenciométricas.....	37
III.1.2 - Constantes de dissociação quantificadas neste trabalho.....	38
III.2 - Complexação e adsorção de cobre no esgoto sanitário.....	45
III.2.1 - Efeito do tampão PIPES na complexação de cobre.....	45
III.2.2 - Efeito do pH.....	48
III.2.3 - Contribuição do material particulado.....	51
III.2.4 - A importância do material dissolvido.....	56
III.2.5 - O efeito do carbonato na especiação do cobre.....	60
III.3 - Modelagem do sistema.....	63
IV - CONCLUSÃO.....	74
IV.1 - Perspectivas para trabalhos futuros.....	76
V - REFERÊNCIAS.....	78

LISTA DE ABREVIATURAS

ASV - Voltametria de Redissolução Anódica

CI - Carbono Inorgânico

COD -Carbono Orgânico Dissolvido

COT - Carbono Orgânico Total

CT - Carbono Total

Cu_{TB} - Concentração de Cobre Total Basal

Cu_{MP} - Concentração de Cobre Total Presente no Material Particulado do Esgoto Sanitário.

DQO - Demanda Química de Oxigênio

DBO - Demanda Bioquímica de Oxigênio

DPCSV - Voltametria de Redissolução Catódica com Pulso Diferencial

EAA - Espectrometria de Absorção Atômica

EIS - Eletrodo Íon Seletivo

F - Esgoto Sanitário Filtrado (0,45 µm)

F (50 %) - Esgoto Sanitário Filtrado Diluído à 50 %

FQ - Decaimento de Fluorescência

NF- Esgoto Sanitário Não Filtrado

NF (5X) - Esgoto Sanitário Não filtrado com Concentração do Material Particulado Aumentado em 5 vezes

NF (50 %) - Esgoto Sanitário Não Filtrado Diluído à 50 %

SST - Sólidos Suspensos Totais

RESUMO

COMPETIÇÃO ENTRE COMPLEXAÇÃO E ADSORÇÃO
DE COBRE EM ESGOTO SANITÁRIO**Autor:** Airton Kunz**Orientador:** Prof. Dr. Wilson de Figueiredo Jardim

A especiação de metais em sistemas aquáticos tem recebido grande atenção desde a década de 70. Metais no nível de traços podem estar associados em diferentes formas com a matéria orgânica e inorgânica presente no esgoto sanitário, afetando sua toxicidade e transporte. A magnitude desta interação é função de alguns parâmetros tais como pH, natureza e concentração dos ligantes, dentre outros.

Este trabalho foi voltado para o estudo da adsorção e complexação do cobre em esgoto sanitário, procurando avaliar a competição entre os dois processos. Previamente determinaram-se as constantes de dissociação para as amostras de esgoto filtrado (membrana 0,45 μm) e não filtrado, mediante titulação potenciométrica com NaOH 0,0987 mol L⁻¹ e força iônica ajustada a 0,1 mol L⁻¹, compreendendo a região de pH entre 3 e 11. Os dados foram tratados utilizando-se o método de Gran modificado. Para verificar o efeito do pH, concentração dos ligantes e do material particulado na especiação do cobre, utilizou-se a titulação potenciométrica com um eletrodo seletivo para cobre (Cu²⁺). Amostras não filtradas, filtradas (membrana 0,45 μm) e diluídas foram tituladas em pH 7,8; 6,8 e 5,8 com força iônica ajustada a 0,1 mol L⁻¹, tamponadas com PIPES (7,5 mmol L⁻¹) e tituladas com CuSO₄ (9,73 mmol L⁻¹) na região de 10⁻⁷ a 10⁻⁴ mol L⁻¹ de cobre total adicionado. Os dados foram tratados utilizando-se o método de Scatchard.

Foram encontrados 3 grupos tituláveis com valores de pK_a de 4,46; 6,41 e 9,32. A mudança no valor do pH nas titulações de esgoto com cobre apresentou grande diferença na concentração de metal livre indicando uma competição entre os íons cobre e hidrogênio pelos ligantes orgânicos e inorgânicos presentes no esgoto sanitário. O material particulado, bem como

o carbonato, não apresentaram uma contribuição significativa na especiação do metal na matriz analisada, ao contrário da matéria orgânica em solução, que mostrou ser a controladora da especiação do metal no sistema estudado. As constantes de formação condicionais (K') se mostraram fortemente dependentes do pH apresentando valores em torno de $\log K_1' = 8,00$ e $\log K_2' = 6,30$ a pH 5,8. Já a pH 7,8, estas constantes aumentaram para $\log K_1' = 10,60$ e $\log K_2' = 8,70$ no esgoto sanitário filtrado. O material particulado causou um desvio nos valores de K' , devido a contribuição do processo de adsorção, sendo este efeito minimizado com a diluição. A concentração dos ligantes, variando entre 5×10^{-6} a $10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, conferem ao sistema uma elevada capacidade de complexação para o cobre no esgoto sanitário.

ABSTRACT

COMPETITION BETWEEN COMPLEXATION AND ADSORPTION OF COPPER IN DOMESTIC WASTEWATER

Author: Airton Kunz

Supervisor: Prof. Dr. Wilson de Figueiredo Jardim

Metal speciation in aquatic systems have received increasing attention since the 70s'. Trace metals can be associated in different ways with organic and inorganic materials in domestic wastewaters, affecting its fate and toxicity. The magnitude of this interaction is a function of some parameter such as pH, nature and concentration of ligands, etc.

The aim of this work was to study the complexation and adsorption of copper in wastewaters, and to evaluate the competition between these processes. Firstly the dissociation constants of filtered (0.45 μm) and unfiltered samples were determined by potentiometric titration with NaOH 0.0987 mol L⁻¹ and ionic strength adjusted to 0.1 mol L⁻¹, in the range of pH 3 and 11. The data was treated using the modified Gran method. To verify the effect of pH, ligand concentrations and particulate material in copper speciation, samples were titrated potentiometrically with a Cu²⁺ selective electrode. Unfiltered, filtered (0.45 μm) and diluted samples in pH 7.8, 6.8 and 5.8 with ionic strength adjusted to 0.1 mol L⁻¹ buffered with PIPES (7.5 mmol L⁻¹) were titrated with CuSO₄ (9.73 mmol L⁻¹) between 10⁻⁷ and 10⁻⁴ mol L⁻¹ of total copper added. The data was treated using the Scatchard method.

Three (3) groups with values of pK_a 4.46, 6.41 and 9.32 were detected. Change in pH values showed a marked effect in the concentration of free metal, pointing out a competition between the copper and hydrogen ions for the organic and inorganic ligands domestic wastewaters. Particulate matter as well as carbonate did not show a significant contribution in controlling copper speciation in this sample. In the other hand, organic matters showed be the major responsible of metal speciation in the system. The conditional stability constants (K') were very dependent on pH, showing

values around $\log K'_1 = 8,00$ and $\log K'_2 = 6,30$ at pH 5.8. At values of pH 7.8, these constants increase to values around $\log K'_1 = 10,60$ and $\log K'_2 = 8,70$ in the filtered samples. Particulate matter caused a deviation in K' values, because the adsorption contribution, being minimised with the dilution of samples. Ligand concentrations of 5×10^{-6} to $10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, give to the system a high complexation capacity of copper in domestic wastewaters.

INTRODUÇÃO

I - INTRODUÇÃO

Com o crescimento da população mundial e sua concentração em grandes centros urbanos, principalmente a partir da revolução industrial, os problemas relacionados com a poluição ambiental vêm acentuando-se cada vez mais.

Na metade do século XVIII somente 3 % dos habitantes do planeta viviam em áreas urbanas. Em 1950 esta percentagem subiu para 29 %, em 1985 já era de 41 % e estimativas indicam que em 2025 cerca de 60 % da população do globo terrestre estarão vivendo em centros urbanos. Isto fez com que a geração de resíduos também crescesse significativamente uma vez que os sistemas aquáticos correspondem a cerca de 2/3 da superfície terrestre através de rios, lagos, estuários, mares, oceanos, etc, grande parte dos poluentes gerados antropicamente acaba aportando na hidrosfera.

Neste contexto o esgoto sanitário, que é gerado basicamente nos centros urbanos, apresenta-se como uma importante fonte de contaminação ambiental. A TABELA I mostra a produção de esgoto sanitário em 6 continentes, bem como uma projeção para o início do próximo século. Observa-se que na década de 80 a Europa e América do Norte, embora tivessem uma população muito inferior a da Ásia, apresentaram um volume de resíduo gerado maior que a desta. Isto se deve sobretudo a uma maior concentração urbana e ao nível econômico mais elevado de sua população, o que também causa uma maior geração de resíduos. Isto é levado em conta para as projeções feitas para o volume de resíduos gerados pelo continente asiático na virada deste século, haja vista que alguns países

deste continente têm apresentado uma taxa de crescimento econômico muito grande e também um aumento da concentração urbana a partir da década passada. Observa-se que sua população tem um crescimento estimado de ~ 20 % enquanto que o volume do esgoto sanitário a ser gerado apresenta uma projeção de aumento de ~ 3 vezes.

TABELA I: População e volume de esgoto sanitário gerado em 6 continentes durante os anos 80 e suas projeções para o ano 2000. (World Resources, 1990)

Região	Anos 80		Projeção para o ano 2000	
	População (milhões Hab.)	Esgoto Sanitário (Km ³ ano ⁻¹)	População (milhões Hab.)	Esgoto sanitário (Km ³ ano ⁻¹)
Europa	496	38	512	48
Ásia	2.932	35	3.612	100
África	589	3	853	12
América do Norte	411	46	489	68
América do Sul	279	10	367	20
Austrália e Oceania	26	2.9	30	4
Total mundial	5015	18	6173	282

O esgoto sanitário se caracteriza por apresentar uma alta carga de matéria orgânica que altera o equilíbrio do ecossistema aquático afetando principalmente mecanismos de fotossíntese e respiração. A matéria orgânica também altera a concentração de oxigênio dissolvido, causando um desequilíbrio ecológico do corpo receptor alterando ciclos biogeoquímicos como do nitrogênio, fósforo, ferro e manganês (Fadini, 1995).

Além disso, o esgoto sanitário é um dos principais responsáveis, juntamente com outras fontes de origem industrial, pelo aporte de cobre na hidrosfera (CETESB, 1994).

A contaminação das águas por metais traz como principal problema o fato destes serem bioacumuláveis, causando danos a própria espécie, além da possibilidade de serem transmitidos a organismos superiores através da cadeia alimentar (Jardim, 1983a).

I.1 - O Esgoto Sanitário

O esgoto sanitário, também chamado de doméstico, é uma fonte de poluição proveniente principalmente de áreas residenciais, distritos comerciais e áreas de recreação devendo não apresentar a contribuição de fontes industriais. Sua constituição e concentração pode ser influenciada por muitos fatores que vão desde o clima até os hábitos alimentares da população que é responsável pela geração deste resíduo (Metcalf & Eddy, 1991).

Basicamente, o esgoto sanitário é constituído por água, e apenas aproximadamente 1 % do total são contaminantes. Destes, a matéria orgânica é a fração predominante no esgoto sanitário bruto proveniente, obviamente, da atividade antrópica. As principais classes de substâncias orgânicas presentes no esgoto sanitário são proteínas, carboidratos e lipídeos (óleos e graxas) (Nielsen *et alii*, 1992; Raunkjaer *et alii*, 1994; Buckley, 1994a). Os compostos orgânicos voláteis (VOCs) também apresentam uma contribuição para o carbono orgânico no esgoto sanitário, estando incluídos nas classes acima mencionadas ou sendo geralmente, subprodutos da degradação de compostos destas classes.

Normalmente a matéria orgânica é caracterizada através de propriedades globais do sistema como a DQO (demanda química de oxigênio), DBO (demanda bioquímica de oxigênio) e COT (carbono orgânico total). É importante salientar que tanto a DBO como a DQO não são medidas diretas da quantificação da matéria orgânica, mas procedimentos que inferem este parâmetro. Estes procedimentos substitutos foram desenvolvidos devido ao fato de que a quantificação de carbono em matrizes aquosas sempre foi um desafio analítico. Apenas nesta última década é que este problema foi contornado com o avanço da tecnologia, a qual proporcionou o desenvolvimento dos analisadores de carbono orgânico total para uso rotineiro em laboratórios voltados para a análise de águas e águas residuárias.

Os principais constituintes inorgânicos do esgoto sanitário são sulfatos, cloretos, carbonatos, bicarbonatos, compostos nitrogenados (nitratos, nitritos, amônia, etc) e metais no nível de traço. A TABELA II mostra a composição típica de esgotos sanitários, dividindo-o em 3 categorias: fraco, médio e forte conforme sua concentração (Metcalf & Eddy, 1991).

TABELA II: Composição típica do esgoto sanitário bruto (Metcalf & Eddy, 1991)

Componentes	Unidades	Concentração		
		Fraco	Médio	Forte
Sólidos totais (ST)	mg . L ⁻¹	350	720	1200
totais dissolvidos (STD)	mg L ⁻¹	250	500	850
fixos	mg L ⁻¹	145	300	525
voláteis	mg L ⁻¹	105	200	325
suspensos (SS)	mg L ⁻¹	100	220	350
fixos	mg L ⁻¹	20	55	75
voláteis	mg L ⁻¹	80	165	275
Sólidos sedimentáveis	mL L ⁻¹	5	10	20
Demanda bioquímica de oxigênio, 5 dias, 20 °C (DBO ₅ 20 °C)	mg L ⁻¹	110	220	400
Carbono orgânico total (COT)	mg L ⁻¹	80	160	290
Demanda química de oxigênio (DQO)	mg L ⁻¹	250	500	1000
Nitrogênio (total)	mg L ⁻¹	20	40	85
Fósforo (total)	mg L ⁻¹	4	8	15
Cloretos	mg L ⁻¹	30	50	100
Sulfatos	mg L ⁻¹	20	30	50
Alcalinidade (como CaCO ₃)	mg L ⁻¹	50	100	200
Compostos orgânicos voláteis	µg L ⁻¹	<100	100-400	>400
Óleos e graxas	mg L ⁻¹	50	100	150

I.2 - O Cobre

O cobre está largamente distribuído na natureza no estado elementar, como sulfeto, arsenito, cloreto e carbonatos. Dos estados de oxidação que o cobre se encontra na natureza a forma mais abundante é o metal com o estado de oxidação (II), formando um grande número de sais de vários ânions, a maioria dos quais são hidrossolúveis; além de uma variedade de complexos (Seiler *et alii*, 1988).

O uso industrial de cobre está associado a vários processos. Dentre eles podemos destacar a indústria têxtil, eletro-eletrônica, na galvanoplastia e como catalisador em vários processos químicos, dentre outros. Na agricultura é utilizado, ainda que em escala decrescente, como fungicida (Tzalev e Saprianov, 1985).

O cobre, dependendo da concentração, é um contaminante que deve receber atenção quanto a seus aspectos tóxicos. Em seres humanos as necessidades diárias para um homem adulto são de aproximadamente 2 mg (Sandstead, 1991). Administrações acima de 15 mg causam náuseas, vômitos, diarreia e cólicas intestinais. Em casos severos de intoxicação pode causar anemia e até levar à morte. A sua acumulação em mamíferos se dá em órgãos internos, principalmente rins e fígado, causando cirrose e icterícia (Seiler *et alii*, 1988).

Em sistemas aquáticos o metal também pode apresentar-se tóxico. Em peixes é absorvido principalmente pelas mucosa das brânquias, nas algas é absorvido pelas suas células superficiais, podendo inibir mecanismos enzimáticos. Estas interações entre metal e os seres vivos são principalmente do tipo metal proteína (Florence *et alii*, 1992).

A concentração total de cobre no esgoto sanitário está geralmente abaixo de $250 \mu\text{g L}^{-1}$ (Oliver e Cosgrove, 1974; Brown e Lester, 1979; Laxen e Harrison, 1981 e Yeoman *et alii*, 1993). O metal presente no esgoto tem sua principal fonte na dieta alimentar, já que um adulto pode consumir até 10 mg através de sua alimentação diária, sendo que cerca de 50 % do cobre ingerido é excretado pelas fezes e aproximadamente $50 \mu\text{g dia}^{-1}$ é eliminado através da urina de um indivíduo adulto (Seiler *et alii*, 1988).

I.3 - Estudos de especiação de cobre em sistemas aquáticos

O cobre e outros metais no nível de traço, como ferro e zinco, são importantes para a manutenção das principais atividades metabólicas onde atuam como micronutrientes para a atividade da maioria dos seres vivos (Xue e Sigg, 1993). Porém, devido ao fato de serem bioacumuláveis, acima de certos limites de concentração podem ser tóxicos ao ecossistema aquático.

O cobre, a exemplo de outros metais, geralmente encontra-se em concentrações muito baixas em corpos aquáticos, com algumas variações que dependem das características geoquímicas do solo. Em rios e lagos sua concentração normalmente se encontra em níveis abaixo de $10 \mu\text{g L}^{-1}$ (Nojiri *et alii*, 1985; CETESB, 1994; Ivorra *et alii*, 1995; Hering, 1995).

Para se avaliar a toxicidade de metais em sistemas aquáticos, deve-se ter em mente que a concentração do metal total nos fornece pouca informação a este respeito (Florence *et alii*, 1992). Para isto dois termos devem estar bem definidos: especiação e biodisponibilidade (Chakrabarti e Lu, 1994). O primeiro termo refere-se às diferentes formas físico-químicas do metal, as quais juntas

representam a concentração total na amostra, ao passo que o segundo refere-se a fração de metal que está disponível para ser assimilada pelos seres vivos (Paulsen e Amy, 1993).

Quando um dado metal no nível de traço é adicionado a um sistema aquático, o mesmo é distribuído em várias frações (FIGURA I). Uma delas associa-se a ligantes orgânicos e inorgânicos em solução. Outra fração estará combinada com o material particulado por mecanismos de adsorção, precipitação, coprecipitação ou então pela assimilação por organismos planctônicos. É importante salientar que a definição de material dissolvido e particulado é puramente operacional e depende da porosidade do filtro utilizado para se separar as duas frações. Assim sendo, substâncias coloidais podem ser incluídas no material particulado ou em solução, conforme a porosidade do filtro utilizado.

Esta distribuição do metal entre a fase solúvel e a particulada é regida por parâmetros tais como pH, alcalinidade, teor de matéria orgânica dissolvida, sólidos em suspensão, oxigênio dissolvido e temperatura (Jardim, 1983a).

De posse destas informações, pode-se concluir que a concentração de metal total fornece pouca informação a respeito de sua biodisponibilidade, haja vista que algumas formas podem estar fortemente combinadas com o material particulado ou dissolvido (não lipossolúvel) não sendo desta forma assimiláveis e eventualmente tóxicas à biota (Lawler *et alii*, 1995).

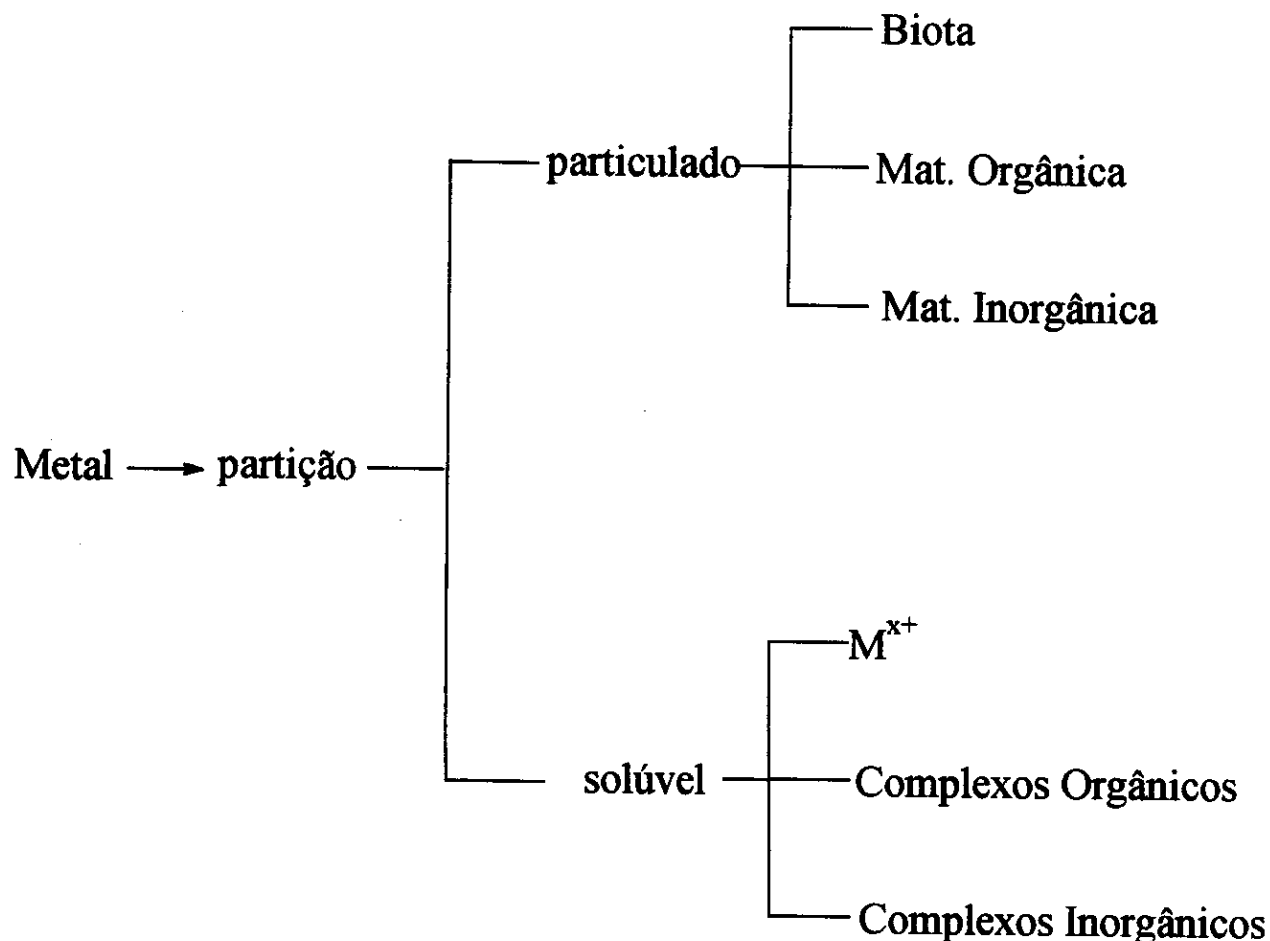


FIGURA I: Partição de um dado metal no sistema aquático.

As formas do metal que são mais biodisponíveis e, dependendo de sua concentração podem ser tóxicas, são em ordem decrescente: o metal na forma de íon hidratado, complexos orgânicos e inorgânicos lábeis, e alguns complexos do metal que são lipossolúveis (Tessier e Campbell, 1987; Buckley, 1994b).

A biodisponibilidade do cobre (e de outros metais) está relacionada com a fração do metal que pode ser transportada através da membrana celular. Existem dois processos que permitem a passagem do metal através da membrana

celular para o interior da célula (Florence *et alii*, 1992): difusão facilitada e lipossolubilidade.

1. Difusão facilitada (transporte ativo):

Por meio da difusão facilitada, o metal hidrofílico (íon hidratado e complexos orgânicos e inorgânicos lábeis não lipossolúveis) é transportado através da membrana hidrofóbica com o auxílio de moléculas chamadas receptoras (FIGURA II). O complexo metal-receptor difunde-se para o interior da membrana e libera o metal no interior da célula. Esta molécula receptora difunde novamente para o outro lado da superfície da membrana para “coletar” outro íon metálico.

2. Lipossolubilidade (transporte passivo):

Através deste processo o metal atravessa a membrana celular sem precisar do auxílio das moléculas receptoras. Através deste mecanismo, complexos lipossolúveis atravessam diretamente a membrana (FIGURA II) atingindo o interior da célula. A velocidade de difusão do complexo pela membrana será diretamente proporcional à sua solubilidade nesta. Um exemplo de complexo lipossolúvel é o 8- hidroxiquinolinato de cobre que é utilizado como fungicida.

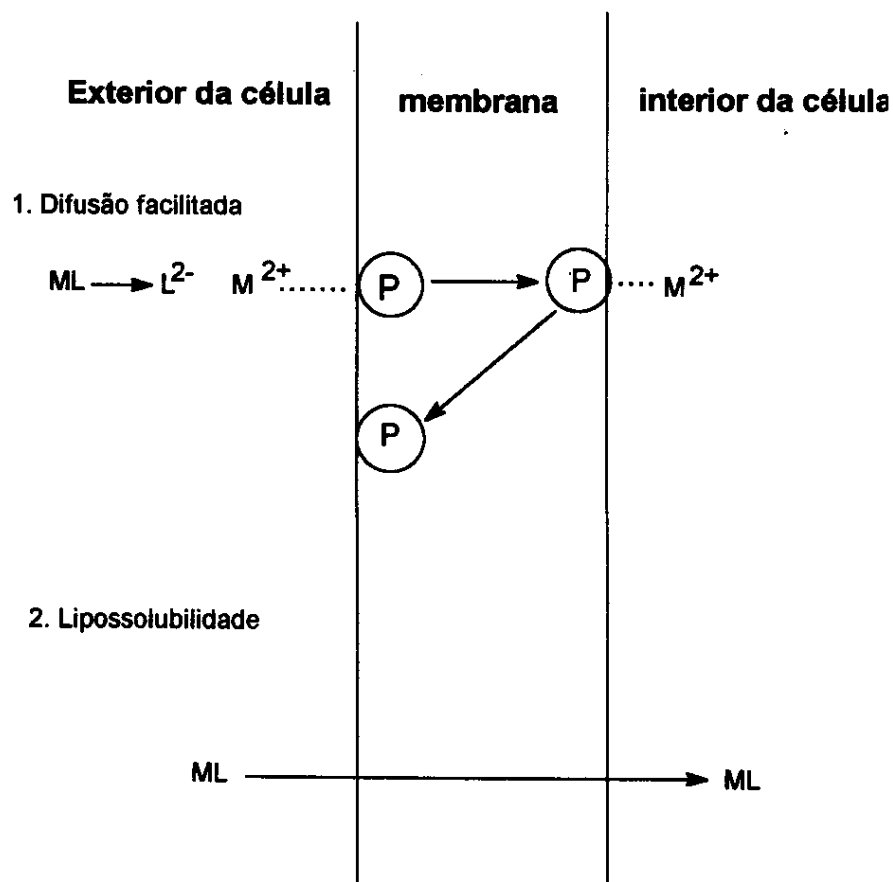


FIGURA II: Transporte do metal através da membrana celular (Florence *et alii*, 1992).

Quando o metal atravessa a membrana celular e passa para o interior da célula, ele pode combinar-se com as organelas celulares, participando das atividades metabólicas da célula. No entanto, quando esta concentração atinge níveis que não são mais tolerados pela célula, seus efeitos tóxicos começam a ser observados. Dos mecanismos de toxicidade, os mais relevantes são certamente a inativação química de enzimas e a ação como antimetabólito pela formação de precipitados ou quelatos com metabólitos essenciais (Förstner, 1995).

Jardim e Pearson (1990) observaram a redução na produção de ATP (Adenosina trifosfato) em bactérias *Plectonema boryanum* cujo meio continha uma atividade de cobre de $6,0 \times 10^{-10} \text{ mol L}^{-1}$ ($p\text{Cu} = 9,2$). Efeitos tóxicos do cobre para algas marinhas têm sido observados na faixa de $p\text{Cu} = 10 - 12$ (Sigg *et alii*, 1995). A inibição do crescimento do plâncton também foi verificada por Jackson e Morgan (1978) com $p\text{Cu}$ entre 8 - 12. Tubbing *et alii*, (1994) observaram a inibição da fotossíntese de algas de água doce *Selenastrum Capricornatum* a valores de $p\text{Cu} \sim 8$.

Conforme mostrado, estudos de especiação permitem avaliar a biodisponibilidade de metal através da diferenciação das formas nas quais o metal se apresenta, além de possibilitar o estudo de ciclos biológicos que incluem bioacumulação, bioconcentração e ciclos geoquímicos que envolvem o transporte, adsorção e precipitação do elemento em sistemas aquáticos (Florence *et alli*, 1992).

I.4 - Complexação e adsorção de cobre em sistemas

Dentre os processos físico-químicos observados nos sistemas aquáticos, os predominantes na especiação de metais no nível de traços são a complexação e a adsorção. Estes processos são governados pelo material dissolvido e particulado que influenciam tanto a biodisponibilidade quanto a eventual toxicidade à biota deste sistema (González-Davila, 1995).

1.4.1 - Complexação

Quando um dado metal (M^{m+}) aporta num dado sistema aquático ele pode complexar com um ligante (L^{n-}) formando assim um complexo $ML^{(m-n)}$ que pode ser representado por (Neubecker *et alii*, 1983; Gimenez, 1986):



A sua constante de formação é dada por:

$$K = \frac{[ML^{(m-n)}]}{[M^{m+}] \cdot [L^{n-}]} \quad (II)$$

onde: $[M^{m+}]$ = concentração do metal livre

$[L^{n-}]$ = concentração do ligante livre

Num sistema aquático qualquer a concentração do metal total pode ser dada por (Xue e Zigg, 1993):

$$C_{Mt} = [M^{m+}] + \sum_i [M(In)_i] + \sum_i [M(or)_i] \quad (III)$$

onde $\sum [M(In)_i]$ representa as formas metálicas complexadas inorganicamente.

$\Sigma[M(or)_i]$ representa as formas metálicas complexadas organicamente.

Pela equação acima observa-se que apenas uma fração do metal, α_M , encontra-se disponível para complexar o ligante L, a qual pode se definir como:

$$\alpha_M = \frac{[M^{m+}]}{[C_M]} \quad (IV)$$

A concentração total do ligante pode ser representada de maneira análoga (Gimenez, 1986):

$$C_{Lt} = [L^{n-}] + \sum_i [H_i L] + \sum_i [N_i L] \quad (V)$$

Os dois últimos termos da equação (V) referem-se à outras espécies de cátions que podem complexar com o ligante, incluindo os íons H^+ , competindo desta forma com o metal M pelo ligante L. Devido a estas reações concorrentes, apenas uma fração do ligante total, α_L , está disponível para formar o complexo ML. Esta fração é definida como:

$$\alpha_L = \frac{[L^{n-}]}{[C_L]} \quad (VI)$$

O complexo ML formado, pode também sofrer reações concorrentes. A formação de complexos protonados é um exemplo deste tipo de interação e pode ser representada por:



Cuja constante de formação é:

$$K_{ML}^H = \frac{[MLH]}{[ML][H]} \quad (VIII)$$

A fração de [ML] a ser considerada é representada por:

$$\alpha_{ML} = \frac{[ML]}{[C_{MLt}]} \quad (IX)$$

onde C_{MLt} representa todas as espécies do complexo ML.

Uma vez que o valor de K não considera interações que possam existir entre o metal e outros ânions diferentes de L, ou entre o ligante e outros cátions que não M, bem como pH e força iônica, que afetam a complexação do metal, torna-se necessário definir uma constante condicional (K') que leva em consideração estes efeitos (Jardim e Allen, 1984; Cabaniss e Shuman, 1988 e Holm, 1990). A relação entre a constante termodinâmica e a constante condicional pode ser representada por:

$$K' = \frac{K \cdot \alpha_L \cdot \alpha_M}{\alpha_{ML}} \quad (X)$$

I.4.2 - Adsorção

Os conhecimentos atuais sobre a química de superfície provêm principalmente de estudos de equilíbrio de adsorção de metais em sistemas modelos (Dzombak e Morel, 1987; Sung, 1995). Isto torna relativamente limitadas as previsões de comportamento de um metal em sistemas aquáticos naturais (Honeyman e Santschi, 1988), devido a alta complexidade destes sistemas.

As formas de adsorção comumente encontradas em estudos ambientais são a adsorção física, a química e a de troca iônica (O'Neill, 1985). A adsorção que é um processo difusional onde uma espécie química aquosa passa para dentro da estrutura da fase sólida é uma forma encontrada frequentemente em microrganismos (Kasan, 1993).

A adsorção física ocorre quando uma espécie aquosa é adsorvida pela superfície externa de uma partícula sólida, através de interações fracas do tipo íon-dipolo ou dipolo-dipolo, também chamadas de Van der Waals. Neste tipo de interação não há um arranjo molecular tridimensional, ocorrendo principalmente na adsorção de metais por silicatos e matéria orgânica (Nakshina, 1985).

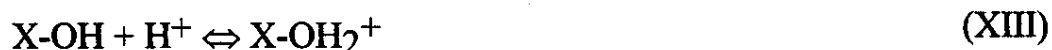
A adsorção química caracteriza-se através de uma associação química direta entre os íons ou moléculas em solução e a fase sólida, por exemplo, entre óxidos metálicos e sulfetos (Gargioni, 1991).

Na troca iônica, metais em solução passam para a fase sólida substituindo íons que estavam compensando cargas positivas ou negativas da estrutura mineral. Este mecanismo é característico de argilominerais.

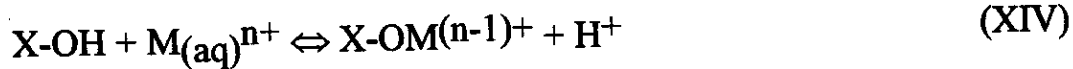
Das hipóteses propostas para descrever e interpretar a adsorção de íons metálicos sobre superfícies sólidas, a que mais contribui para o conhecimento atual é a teoria da adsorção na superfície de óxidos metálicos hidratados, chamado de modelo de complexação em superfície (do inglês, Surface Complexation Model - SCM). Este modelo foi desenvolvido a partir do estudo de compostos tais como FeOOH (goetita), Fe₂O₃ (hematita), Al₂O₃ (alumina) e vários tipos de silicatos (Honeyman e Sanschi, 1988). O modelo assume que a superfície do óxido funciona como um ácido que pode receber um par de elétrons da água (Stumm, 1995).



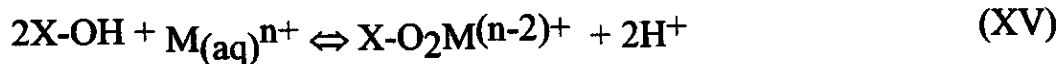
O óxido hidroxilado (fruto da dissociação da água) comporta-se como ácido fraco ou base fraca (caráter anfótero), diante de variações de pH do sistema.



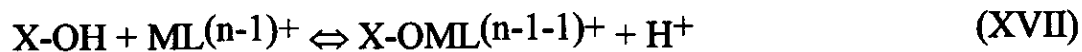
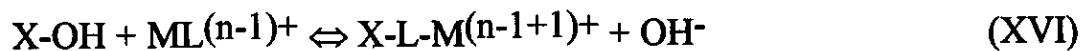
O metal presente na coluna d'água pode interagir com a superfície hidroxilada, por complexação:



ou por quelação:



Na presença de ligantes, a complexação na superfície pode ser coordenada pelo ligante multidentado (XVI) ou pelo metal (XVII):



A adsorção do íon metálico é prevista pelo modelo através de fatores específicos do adsorvente, tais como a densidade dos sítios de adsorção e a acidez; ou do adsorbato, através da constante de dissociação entre o metal e os sítios da superfície (Gschwend e Wu, 1985). A presença de agentes complexantes, a força iônica do meio e a competição entre solutos pelos sítios de ligação, são fatores que podem afetar a adsorção e também são previstas pelo modelo (Davis, 1984).

A reação global representando a passagem do íon metálico da fase aquosa para a fase sólida pode ser representada por:



Cujo coeficiente de partição condicional (K_p') é:

$$K_p' = [X-OM] \cdot \{H^+\} \chi / [X-OH] \cdot [M(aq)] \quad (XIX)$$

onde, $[X-OM]$ corresponde a soma da superfície complexada pelo metal.

$[X-OH]$ representa a concentração total dos sítios livres.

$[M(aq)]$ é a concentração do metal em solução e

χ representa o coeficiente de troca $H/M(aq)$.

Os parâmetros χ e K_p' são empíricos e variam com o pH, força iônica, tipo e concentração do adsorvente (Honeyman e Sanschi, 1988).

Embora o modelo SCM tenha alcançado um grande êxito como ferramenta no entendimento das interações básicas adsorção/desorção, ele apresenta algumas limitações, como por exemplo, a desconsideração da heterogeneidade de sítios do sistema natural e o efeito não somatório da sorção em múltiplos adsorventes.

I.5 - Métodos analíticos aplicados a estudos de especiação química

Com o crescimento dos estudos e a importância que a especiação química vem adquirindo nas últimas décadas, muitas técnicas vêm sendo utilizadas de maneira isolada, ou em muitos casos, combinadas para se obter resultados confiáveis e com limites de detecção cada vez menores, principalmente no que diz respeito aos estudos de metais (Florence *et alii*, 1992).

Para escolher a técnica analítica a ser utilizada deve-se levar em conta alguns fatores que irão determinar sua utilização como o custo da técnica empregada, o limite de detecção do método e o tempo de análise, possíveis interferentes, pré-tratamento necessário, dentre outros.

Várias técnicas analíticas têm sido aplicadas a estudos de especiação química. Estas técnicas podem ser classificadas em técnicas perturbativas e não perturbativas.

1.5.1 - Técnicas perturbativas

Estas técnicas caracterizam-se pela alteração das características originais da matriz a ser analisada, ou seja, durante a análise a matriz é alterada ou destruída, impossibilitando sua recuperação.

Horvarth e Koshut (1981) utilizaram espectrofotometria de absorção atômica (EAA) para estudar a partição de vários metais entre o lodo e o efluente em algumas estações municipais de tratamento de esgoto. Baldin *et alii* (1983) utilizaram a mesma técnica para estudar a combinação de cobre e zinco com o lodo de uma estação de tratamento de esgotos por processo anaeróbio. Nojiri *et alii* (1985) utilizaram espectrometria de emissão atômica com plasma indutivamente acoplado (ICP - AES) para quantificar os níveis basais de alguns metais em águas de lagos oligotróficos do Japão. Vela *et alii* (1993) descreveram métodos de especiação elementar que combinam técnicas cromatográficas acoplados com plasmas indutivamente acoplados (ICPs) e plasmas induzidos por microondas (MIPs).

I.5.1 - Técnicas não perturbativas

São caracterizadas pela preservação das características originais da matriz durante o processo de análise, com a possibilidade de recuperação após sua utilização. Existem vários métodos analíticos não perturbativos que são utilizados em especiação química.

A voltametria tem sido largamente empregada em análise de águas naturais em estudos de especiação. Pardo *et alii* (1994) utilizaram a técnica de voltametria de redissolução anódica (ASV) para avaliar a capacidade de complexação do rio Pisuerga na Espanha. Gonzalez-Davila *et alii* (1995) estudaram processos de adsorção e a interação entre matéria orgânica e algas em águas de mar através de voltametria de redissolução anódica de pulso diferencial (DPASV).

A troca iônica é outro método muito utilizado em especiação química. Várias resinas têm sido testadas, mas a mais conhecida e utilizada é a resina Chelex-100. Paulson *et alii* (1993) utilizaram Chelex-100 para pré-concentração de cobre dissolvido em águas interiores entre 1981 e 1986 com eficiência de extração maiores que 90 % em amostra com concentrações de cobre inferiores a $1 \mu\text{g L}^{-1}$. Chakrabarti e Lu (1994) utilizando chelex-100 realizaram estudos cinéticos com cobre, cádmio e chumbo na presença de EDTA, NTA e ácido fúlvico observando uma baixa taxa de dissociação para os complexos formados.

A potenciometria também é um método muito difundido dentro de especiação química. As técnicas que utilizam eletrodo íon seletivo (EIS) têm alcançado um particular destaque, por apresentarem algumas vantagens sobre as demais como por exemplo, o baixo custo, facilidade de operação e o baixo limite de detecção.

Sunda *et al* (1979) e Camusso *et alii* (1991) utilizaram a técnica de EIS para estudos de especiação química de cobre em águas de rios e lagos, respectivamente. Turner *et alii* (1986) utilizaram EIS de cobre e chumbo para estudar a complexação destes metais por ácido fúlvico extraído do rio Tamar na Inglaterra. Town *et al* (1993) e Buckley (1994b) verificaram a capacidade de complexação para ácidos fúlvicos e húmicos derivados de solos e para esgotos sanitários tratados, respectivamente, utilizando EIS de cobre.

No presente trabalho utilizou-se a técnica de eletrodo íon seletivo, pois esta atendia as necessidades do trabalho, além de apresentar as vantagens acima mencionadas.

I.6 - Objetivos do trabalho

Este trabalho visa determinar as constantes de dissociação de ácidos fracos presentes no esgoto sanitário, através de titulação potenciométrica e posterior tratamento dos dados por meio de um programa computacional que utiliza o método de Gran modificado.

As interações do cobre no esgoto sanitário serão estudadas, examinando-se principalmente a competição existente entre complexação e adsorção, tentando elucidar o mecanismo predominante, bem como a contribuição de fatores como o pH, concentração de ligantes e concentração do material particulado na sua especiação.

As constantes condicionais e concentrações dos ligantes serão determinadas através da modelagem do sistema em estudo.

PARTE

EXPERIMENTAL

II - PARTE EXPERIMENTAL

II.1 - Amostragem

As amostras de esgoto sanitário bruto foram coletadas em dois pontos:

1) Junto à entrada (antes de qualquer processo de depuração) da estação de tratamento de esgotos da Sociedade de Abastecimento de Água e Saneamento S/A (SANASA) situada no bairro Cambuí em Campinas.

2) No jato formado imediatamente após o término da tubulação de lançamento do esgoto bruto no córrego Samambaia, situado à rua Engenheiro Augusto de Figueiredo esquina com a rua Abolição, no bairro Swift em Campinas.

Estas amostras foram armazenadas a $\pm 4^{\circ}\text{C}$ em frascos de polietileno, previamente deixados em HNO_3 10 % (v/v) por 1 dia, para evitar problemas de adsorção nos frascos. Para não ocorrer alterações na composição da amostra devido a um crescimento microbiano, as amostras foram preservadas com algumas gotas de clorofórmio.

II.2 - Reagentes e soluções utilizados

II.2.1 - Solução estoque de HCl ($0,1162 \text{ mol L}^{-1}$)

Foi preparado a partir do ácido clorídrico concentrado P.A. (Quimex). A padronização foi realizada com Na_2CO_3 P.A. (Ecibra) conforme descrito por Baccan *et alii* (1979).

II.2.2 - Solução estoque de NaOH ($0,0976 \text{ mol L}^{-1}$ livre de CO_2)

Esta solução foi obtida a partir do hidróxido de sódio em lentilhas (Merck). Preparou-se um xarope a 50 % destas lentilhas, deixou-se decantar por um dia. O xarope foi então filtrado com funil de vidro sinterizado e a solução foi preparada com água deionizada, previamente levado a ebulição por 20 minutos. A solução foi padronizada com HCl ($0,1162 \text{ mol L}^{-1}$) utilizando-se fenolftaleína como indicador e estocada em frasco de polietileno.

II.2.3 - Solução estoque de $\text{NaClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (5 mol L^{-1})

Foi preparada a partir de perclorato de sódio P.A. (Vetec).

II.2.4 - Tampões NBS (National Bureau of Standards)

Os tampões de biftalato de sódio P.A. (Vetec) para pH 4,01 e hidrogenofosfato de sódio P.A. (Sardi) e dihidrogenofosfato de potássio P.A. (Vetec) para pH 6,86 foram preparados conforme Bassett *et alii* (1981).

II.2.5 - Solução de EDTA ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$)

Esta solução foi preparada a partir do ácido etilenodiaminotetracético dissódico P.A. (Cinética Química) conforme descrito em Bassett *et alii* (1981).

II.2.6 - Solução tampão de acetato ($0,20 \text{ mol L}^{-1}$ pH 4,64)

Para a preparação deste tampão utilizou-se ácido acético glacial (Merck) e acetato de sódio P.A. (Fisher) seguindo-se o procedimento descrito em Bassett *et alii* (1981).

II.2.7 - Solução estoque de CuSO_4 ($9,73 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$)

Para preparar-se esta solução utilizou-se sulfato de cobre (II) P.A. ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ - Química moderna). Esta solução foi padronizada potenciometricamente com EDTA ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$) em meio tamponado com tampão acetato ($0,2 \text{ mol L}^{-1}$).

II.2.8 - Solução estoque de NaNO_3 (5 mol L^{-1})

A solução de nitrato de sódio foi preparada utilizando-se NaNO_3 P.A. (Art Lab).

II.2.9 - Tampão PIPES ($7,5 \text{ mmol L}^{-1}$)

Utilizou-se a piperazina N-N'ácido 2-etano-sulfônico, sal dissódico (Sigma, $\text{pK}_a = 6,80$).

II.2.10 - HNO_3 (0,2%)

Estas soluções foram preparadas a partir do ácido nítrico concentrado P.A. (Quimex).

II.2.11 - Soluções estoques de HNO_3 ($\sim 0,1$ e $\sim 1 \text{ mol L}^{-1}$)

Estas soluções foram preparadas a partir do ácido nítrico concentrado P.A. (Quimex).

II.2.12 - Soluções estoque de NaOH ($\sim 0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e $\sim 1 \text{ mol L}^{-1}$)

Foram preparadas utilizando-se o hidróxido de sódio em lentilhas (Merck).

II.3 - Vidraria

Toda vidraria utilizada foi acondicionada em HNO_3 10 % (v/v) por um dia, antes do uso e após este período foi lavadas com água deionizada. Nos experimentos envolvendo titulação de cobre, os bequeres utilizados foram de polietileno por apresentarem uma menor adsorção do metal comparado aos de vidro.

II.4 - Determinação das constantes de dissociação de ácidos fracos em esgoto sanitário (pKa)

Utilizou-se o método de Gran modificado (Godinho e Aleixo, 1981) para determinar as constantes de equilíbrio de ácidos fracos presentes no esgoto bruto os quais, além de íons CO_3^{2-} e HCO_3^- e outros ligantes presentes no meio, podem ser responsáveis pela complexação do metal .

Tomaram-se alíquotas do esgoto, não filtrado e filtrado (membrana $0,45 \mu\text{m}$), o pH do meio foi levado a aproximadamente 2,5 com HCl - $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e a força iônica foi ajustada a $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ com NaClO_4 . As amostras foram posteriormente purgadas por 15 minutos com N_2 para remover o CO_2 do meio.

Após a purga, as amostras foram tituladas com NaOH $0,0982 \text{ mol L}^{-1}$ (livre de CO_3^{2-}). No titulado fez-se passar um fluxo contínuo de N_2 para evitar a reabsorção de CO_2 pelo meio . A faixa de pH titulada foi de 3 a 11 com volumes

adicionados de tal forma que a variação do pH do sistema oscilasse entre 0,030 e 0,050 unidades. As adições de NaOH foram realizadas com 2 microburetas marca Gilmont, uma de 2 ml com precisão de 2 μ L e outra de 0,2 mL com precisão de 0,2 μ L. Utilizou-se um potenciômetro marca Micronal modelo B375 com precisão de 0,001, com um eletrodo combinado de vidro marca Procyon que foi previamente calibrado com tampões NBS de pH 4,01 e 6,86.

Os dados obtidos da titulação foram processados através de um programa desenvolvido em Quick-basic, que utiliza o método de Gran modificado (Costa, 1989).

II.5 - Titulação potenciométrica de cobre em esgoto sanitário

Nestes experimentos utilizou-se a técnica potenciométrica de eletrodo íon seletivo. O eletrodo consiste de uma membrana sólida de sulfeto de cobre e sulfeto de prata (para diminuir a impedância). A mudança do potencial da membrana é função do deslocamento do equilíbrio (precipitação ou dissolução) do sulfeto de cobre desta, causada pela variação da atividade dos íons Cu^{2+} em solução.

Utilizando-se um eletrodo seletivo de cobre analisou-se a importância da concentração de ligantes, do material particulado e do pH na especiação do metal; mediante titulações do esgoto bruto e filtrado sem diluição, diluído a 50 % com água deionizada e com a concentração de sólidos aumentada 5 vezes mediante centrifugação do esgoto e posterior ressuspensão do material particulado com o próprio esgoto sanitário. Para este estudo foram utilizadas amostras de esgoto sanitário coletadas em dias distintos na estação de tratamento de esgotos da SANASA em Campinas.

Nos experimentos envolvendo a contribuição do carbonato na especiação do metal, as alíquotas foram filtradas em membrana 0,45 μm , sendo as amostras coletadas no jato de aporte do esgoto bruto no correio Samambaia em Campinas.

As alíquotas tituladas foram tamponadas com piperazina N-N' ácido 2-etano-sulfônico (PIPES) 7,5 mmol L^{-1} tendo a força iônica ajustada a 0,1 mol L^{-1} com NaNO_3 . Foram realizadas titulações em pH 7,8; 6,8 e 5,8; onde o pH desejado foi ajustado com HNO_3 0,1 e 1 mol L^{-1} e NaOH 0,1 e 1 mol L^{-1} . O titulante foi a solução padrão de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ($9,73 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$) e a faixa de titulação foi de 10^{-7} a $10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ de cobre adicionado. O tempo entre cada adição do titulante, para estabilização do potencial do eletrodo, variou entre 5 e 10 minutos.

Nos experimentos onde se estudou a contribuição do tampão PIPES na complexação do metal foi seguido o mesmo procedimento acima, com as titulações sendo realizadas em água deionizada.

Em todas titulações utilizou-se um potenciômetro marca Procyon, modelo PHD-10 com eletrodo seletivo a íons Cu(II) de membrana sólida marca Orion frente a um eletrodo de referência de dupla junção de Ag/AgCl marca Analion.

Um programa desenvolvido em Quick-basic que utiliza o método de Scatchard foi utilizado para tratamento dos dados e obtenção das constantes de formação condicional (K') e concentração dos ligantes (L).

II.6 - Determinação de cobre total por espectrometria de absorção atômica

Para as determinações de cobre no esgoto sanitário bruto e no material particulado presente no mesmo, o procedimento geral foi o seguinte:

Para o material particulado, as amostras foram centrifugadas numa centrífuga marca FANEM modelo 308N a 4000 rpm por 5 minutos. Em seguida, o centrifugado foi seco em estufa marca FANEM modelo 315SE por 2 horas a 110-120 °C, resfriado em dessecador e pesado em balança marca Mettler modelo AE 200 até peso constante. Esta massa foi em seguida ressuspensa com 25 mL de água deionizada.

Posteriormente, procedeu-se a digestão do mesmo. Nos 25 mL do material ressuspensa adicionaram-se 8 mL de HNO_3 concentrado, deixando-se evaporar até quase a secura completa. Retornou-se então o volume a 25 mL com água deionizada e procedeu-se as determinações por EAA.

Para o esgoto bruto, tomou-se uma alíquota de 25 mL e realizou-se a digestão seguindo o mesmo procedimento mencionado acima.

Todas as determinações foram realizadas em duplicata em ácido nítrico 0,2 % (v/v) e com branco também constituído de ácido nítrico 0,2 % (v/v).

As determinações destas amostras foram realizadas utilizando-se um espectrofotômetro de absorção atômica marca Perkin Elmer modelo 5000 em chama ar-acetileno utilizando-se os parâmetros listados na TABELA III.

TABELA III: Parâmetros utilizados na determinação de cobre total por EAA com chama ar-acetileno.

lâmpada	Cu (cátodo oco)
corrente	15 mA
fenda	0,7 nm
composição da chama	ar/acetileno (20/20 mL min ⁻¹)
comprimento de onda	324,8 nm
faixa de linearidade	0,077 a 4 mg L ⁻¹
limite de detecção	77 µg L ⁻¹
tempo de amostragem	1 min
número de leituras	3

Para as demais amostras cujas concentrações estavam abaixo do limite de detecção do método acima citado, foi utilizado o mesmo espectrofotômetro, mas com forno de grafite o qual apresenta um limite de detecção mais baixo. A TABELA IV mostra os parâmetros utilizados nesta técnica.

TABELA IV: Parâmetros utilizados nas determinações de cobre total por EAA com forno de grafite (com plataforma de L'vov):

lâmpada	Cu (cátodo oco)
corrente	15 mA
fenda	0,7 nm
gás de arraste	argônio comercial
comprimento de onda	324,8 nm
limite de detecção	8 pg
tempo de medida	4 s
volume de injeção	20 µL
programa de aquecimento	TABELA IVa

TABELA IVa: Programa de aquecimento para o forno de grafite (com plataforma de L'vov):

	secagem	pirólise	atomização	limpeza	resfriamento
temperatura (°C)	130	1000	2300	2650	20
rampa (s)	10	10	0	1	1
sustentação (s)	60	45	4	6	20

II.7 - Determinação de carbono orgânico dissolvido

Para as determinações de carbono orgânico dissolvido no esgoto sanitário, as amostras foram previamente filtradas com membrana 0,45 μm . Estas análises foram realizadas através do método da oxidação catalisada em altas temperaturas, empregando-se um analisador de carbono total marca Shimadzu, modelo TOC 5000. Neste método a amostra é homogeneizada, diluída (se necessário) e uma microporção é injetada numa câmara de reação aquecida contendo platina adsorvida em óxido de alumínio, que tem a função de catalisar a oxidação. A água é vaporizada e o carbono da amostra é transformado em CO_2 . Este CO_2 produzido (orgânico mais inorgânico) é transportado por um gás carregador e é quantificado por meio de um analisador no infravermelho não dispersivo. Como a medida refere-se a carbono total, o carbono inorgânico necessita ser medido separadamente. O carbono orgânico total é determinado por diferença.

O carbono inorgânico é medido injetando-se a amostra numa câmara de reação que contém pequenas esferas de quartzo recobertas com ácido fosfórico. Sob estas condições todo o carbono inorgânico é convertido a CO_2 e quantificado de maneira semelhante a descrita anteriormente.

II.8 - Determinação da concentração do material particulado

Para proceder-se as determinações da concentração do material particulado do esgoto sanitário bruto, tomou-se um volume conhecido de esgoto que foi filtrado em membrana 0,45 μm (previamente seca em estufa e pesada), seco

em estufa por 2 horas a 110 - 120 °C, resfriado em dessecador, pesado até peso constante.

II.9 - Análise elementar (CHN)

Nas determinações do teor de carbono, nitrogênio e hidrogênio no material particulado do esgoto sanitário, as alíquotas foram centrifugadas a 4000 rpm por 5 minutos. Em seguida foram secas em estufa por 2 horas a 110-120 °C, resfriadas em dessecador e pesadas até peso constante e em seguida submetidas as determinações.

O analisador elementar de carbono, hidrogênio e nitrogênio, utilizado neste estudo, foi um aparelho da marca Perkin-Elmer modelo 2400. Este equipamento utiliza a combustão para converter os elementos de interesse em gases (CO₂, H₂O e N₂). A amostra é primeiramente oxidada num ambiente de oxigênio puro; os gases resultantes são então controlados e ajustados para exatas condições de pressão, temperatura e volume. Finalmente, os gases produzidos são separados por uma coluna cromatográfica e medidos em função de sua condutividade térmica.

RESULTADOS

E

DISCUSSÃO

III - RESULTADOS E DISCUSSÃO

III.1 - Determinação das constantes de dissociação de ácidos fracos presentes no esgoto sanitário

III.1.1 - Métodos de linearização de curvas de titulação potenciométricas

A determinação do ponto de equivalência, numa titulação ácido-base, é normalmente obtida graficamente pela própria curva de titulação como no método da bissetriz, ou através de métodos matemáticos, como o da primeira e da segunda derivada. No entanto, o erro torna-se cada vez maior à medida que se trabalha com ácidos ou bases muito diluídos. Isto se deve à pequenas inflexões próximas ao ponto de equivalência, dificultando sua identificação (Aleixo e Godinho, 1984; Filomena *et alii*, 1985).

Considerando estas dificuldades, já na década de 50 foram feitos estudos com funções que fossem lineares em relação ao volume de titulante para determinar o ponto de equivalência em titulações potenciométricas (Gran, 1952). Contudo estas equações apresentavam certos desvios da linearidade quando titulavam-se ácidos ou bases muito fracos. Posteriormente equações mais exatas foram desenvolvidas tentando contornar os problemas apontados por Gran (1952). Muitos destes métodos permitem a determinação do ponto de equivalência bem

como as constantes de dissociação das espécies tituladas (Ingaman e Still, 1966; Ivaska e Harju, 1975; Seymour *et alii*, 1977).

O método de linearização de curvas de titulação utilizadas neste trabalho foi desenvolvido por Godinho e Aleixo (1981) baseando-se nas equações desenvolvidas por Seymour *et alii* (1977). Neste método quando se titula uma mistura de um ácido forte e de “N” ácidos fracos temos “N+1” funções de Gran modificadas.

O gráfico da função de Gran modificada, para o ácido forte, em função do volume de titulante adicionado, fornece uma reta cuja interseção com o eixo das abcissas corresponde ao valor do volume da base forte para neutralizar todo o ácido forte presente na mistura. A inclinação desta reta fornece o valor da concentração da base forte utilizada como titulante.

O gráfico das “N” funções de Gran modificadas, para os “N” ácidos fracos, em função do volume de titulante adicionado, fornece “N” retas. A interseção destas “N” retas com o eixo das abcissas fornece os volumes de equivalência para a titulação dos ácidos presentes na mistura. A inclinação de cada reta fornece o valor das constantes de dissociação correspondentes aos “N” ácidos fracos.

III.1.2 - Constantes de dissociação quantificadas neste trabalho

Os dados obtidos experimentalmente através de titulação potenciométrica foram tratados pelo método supracitado, desenvolvido em linguagem Quick-Basic 4.5 (Costa, 1989). Foram encontradas 3 espécies tituláveis com NaOH, titulando-se aliquotas de esgoto não filtrado (TABELA V, FIGURA III).

TABELA V: Constantes de dissociação e pKa das espécies determinadas pelo método de Gran modificado:

Ka	pKa
$(3,469 \pm 0,079) \times 10^{-5}$	4,460
$(3,904 \pm 0,588) \times 10^{-7}$	6,408
$(4,763 \pm 0,025) \times 10^{-10}$	9,322

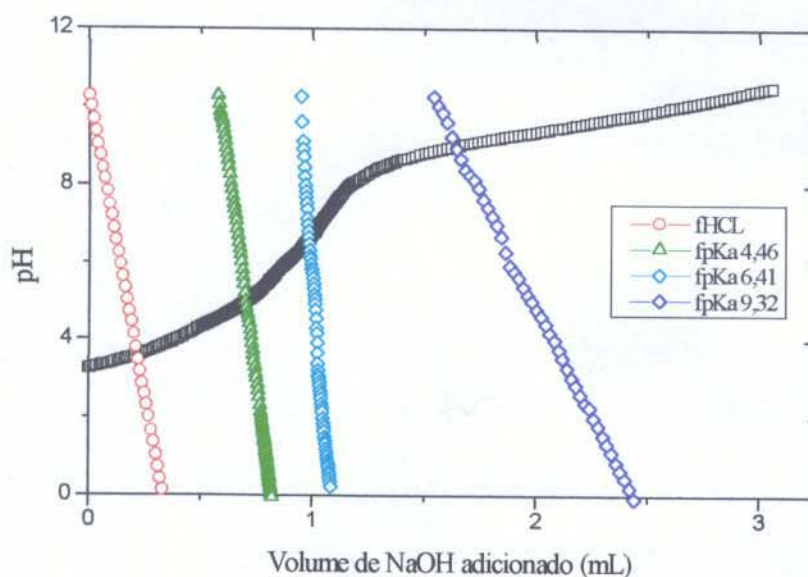


FIGURA III: Curva de titulação do esgoto sanitário não filtrado mostrando as funções de Gran modificadas para o HCl e os grupos quantificados (pKa 4,46; 6,41 e 9,32).

No entanto, quando uma mesma amostra de esgoto bruto era preservada sob refrigeração a $\pm 4\text{ }^{\circ}\text{C}$ e submetida à titulação em 3 dias sucessivos, observava-se que a concentração da espécie com pKa de 9,32 crescia significativamente (FIGURA IV). O incremento na concentração desta espécie era de aproximadamente $0,35\text{ mmol L}^{-1}\text{ d}^{-1}$, ao passo que as demais espécies mantinham suas concentrações praticamente constantes.

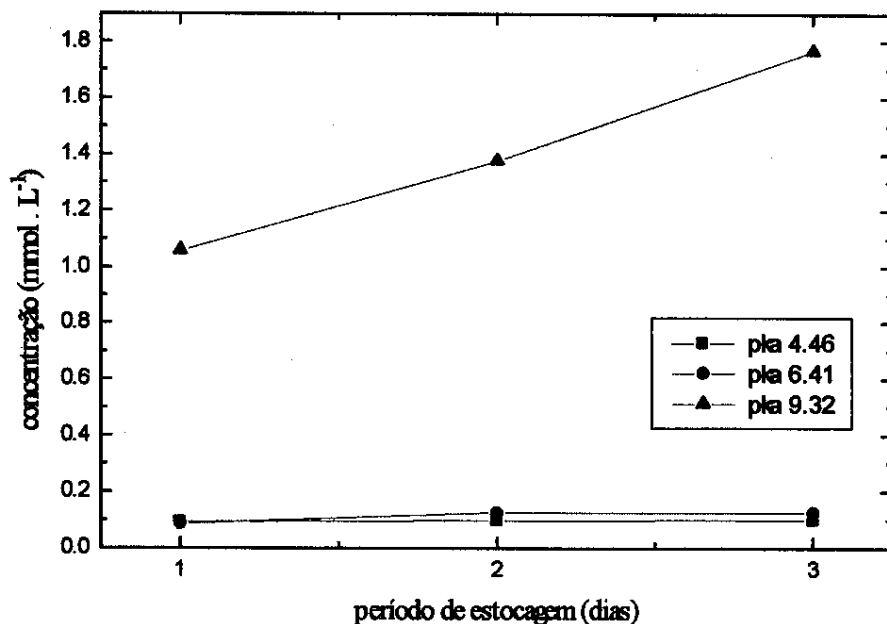


FIGURA IV: Variação na concentração dos grupos tituláveis quantificados pelo método de Gran modificado em uma mesma amostra não filtrada em 3 dias sucessivos.

O aumento na concentração desta espécie foi devido à preservação inadequada da amostra, causando alterações de suas características originais. Uma vez que o esgoto sanitário apresenta uma grande fonte de nutrientes para os microrganismos que estão naturalmente contidos neste (Bitton, 1994), alterações devido à atividade microbiana podem ocorrer.

Comparando-se o pKa de 9,32 com o encontrado na literatura (Martell e Smith, 1979) e a concentração desta espécie com a concentração de NH_3 normalmente contida no esgoto sanitário bruto que pode chegar até a 3 mmol L^{-1} (Metcalf e Eddy, 1991; Potter *et alii*, 1996) conclui-se que esta espécie muito provavelmente seja correspondente a amônia. O aumento de sua concentração estaria sendo causada por uma digestão anaeróbia da amostra (Metcalf & Eddy, 1991). A amônia é gerada biologicamente (FIGURA V) a partir da redução de nitrato e de substratos orgânicos nitrogenados contidos no esgoto sanitário.

Para minimizar este problema, a atividade microbiana foi inibida preservando-se as amostras com clorofórmio. A TABELA VI apresenta as concentrações das espécies quantificadas realizadas em dois dias sucessivos. Observa-se que as concentrações da espécie com pKa 9,32 são muito próximas, portanto a atividade microbiana foi inibida pelo clorofórmio no tempo em estudo.

As espécies quantificadas neste trabalho sugerem a presença de grupos carboxílicos e amônio no esgoto sanitário através da comparação de seus pKa's com os da literatura (Martell e Smith, 1979).

A espécie com pKa de 6,41 é a mais significativa pois se encontra numa região de pH que será o objeto do estudo e apresentando um papel importante no controle do metal biodisponível no esgoto sanitário, pois pequenas

TABELA VI: Concentração das espécies quantificadas pelo método de Gran modificado de uma mesma amostra não filtrada em dois dias sucessivos:

Dia	pKa	Concentração (mol L ⁻¹)
1	4,464	$7,576 \times 10^{-4}$
	6,341	$4,043 \times 10^{-4}$
	9,339	$2,737 \times 10^{-3}$
2	4,471	$7,649 \times 10^{-4}$
	6,384	$3,947 \times 10^{-4}$
	9,295	$2,706 \times 10^{-3}$

Posteriormente estudou-se se o material particulado estaria afetando o número e o valor das constantes de dissociação, bem como sua concentração. O material particulado também pode conter grupos ácidos em sua estrutura, os quais podem alterar a especiação do cobre. Tien e Huang (1991) determinaram as constantes de dissociação de grupos ácidos na superfície do sólido de lodo, proveniente de estações de tratamento de esgotos por lodo ativado. As constantes determinadas através de titulação alcalimétrica foram $pK_{a1} = 5,5$ e $pK_{a2} = 6,1$. Neste sentido realizaram-se titulações com esgoto sanitário filtrado e não filtrado a fim de verificar tal influência.

Observa-se pelos resultados listados na TABELA VII que não existe grande influência do material particulado, uma vez que os resultados tanto da amostra filtrada como os da não filtrada foram bastante concordantes. Portanto o material particulado não contribui nem interfere significativamente na concentração

e no valor das constantes de dissociação. Muito provavelmente estes grupos devem estar em baixas concentrações, não sendo detectados pelo método utilizado.

TABELA VII: Constantes de dissociação e suas respectivas concentrações encontradas na titulação de uma amostra de esgoto sanitário filtrado e não filtrado.

	pKa	Concentração (mol L ⁻¹)
não filtrado	4,456	5,570 x 10 ⁻⁴
	6,425	3,628 x 10 ⁻⁴
	9,313	3,060 x 10 ⁻³
filtrado	4,448	5,647 x 10 ⁻⁴
	6,498	3,847 x 10 ⁻⁴
	9,343	2,988 x 10 ⁻³

No entanto, a comparação destes resultados com trabalhos similares fica comprometida porque a literatura é escassa no que se refere ao uso de métodos de linearização de curvas de titulação, principalmente quando se abordam os últimos 10 anos. Alguns poucos estudos foram realizados aplicando-se estes métodos a ácidos húmicos; Costa (1989) e Aleixo *et alii* (1992) determinaram as constantes de dissociação e a concentração de 6 grupos tituláveis do ácido húmico comercial, com valores de pKa de 3,39; 4,78; 6,06; 7,44; 9,03 e 10,73 e concentrações variando de 0,46 a 0,93 mmol . g⁻¹. Mendes (1994), extraindo substâncias húmicas de solo com NaOH a diferentes concentrações também determinou 6 grupos ácidos, sugerindo a presença de grupos carboxílicos alifáticos

e aromáticos para os 3 primeiros grupos e fenólicos e amínicos aos 3 grupos restantes. A concentração dos grupos determinados variou linearmente com a concentração da solução extratora.

III.2 - Complexação e adsorção de cobre no esgoto sanitário

III.2.1 - Efeito do tampão PIPES na complexação de cobre

A parte preliminar dos estudos de especiação de cobre no esgoto sanitário utilizando eletrodo seletivo a íons cobre (II) compreendeu a determinação da contribuição do tampão PIPES na complexação do metal, ou seja, o quanto este composto complexa o cobre na região de pH escolhida para este trabalho.

A necessidade do sistema titulométrico ser tamponado se deve ao fato de que a mudança na atividade de íons H^+ também altera a atividade de Cu^{2+} devido a competição entre eles pelos sítios de ligação, o que causa uma mudança na especiação do metal. O tampão PIPES foi escolhido para este fim por mostrar uma baixa afinidade pelo cobre, comparado a outros tampões, e apresentar um pKa de 6,80 que se encontra dentro da região de pH estudada, que é a faixa de pH natural esperada para o esgoto sanitário.

As FIGURAS VI e VII apresentam os resultados obtidos nas titulações feitas na ausência e na presença do tampão, respectivamente, em água deionizada em pH 5,8; 6,8 e 7,8. O eixo das abcissas representa a concentração total de cobre adicionado na faixa de 10^{-7} a 10^{-4} mol L^{-1} e o eixo das ordenadas representa a concentração de cobre iônico (Cu^{2+}) medido pelo eletrodo cobre seletivo. A curva guia serve como referencial pois é uma curva que considera a concentração de cobre total como sendo igual à concentração do metal iônico.

Nestas figuras pode-se observar que em pH 5,8 e 6,8 as curvas de titulação praticamente não apresentam diferença em relação à curva guia, ou seja, nestes valores de pH a complexação de cobre praticamente não é detectável. Contudo em pH 7,8 observa-se alterações das curvas de titulação em relação à curva guia. Na ausência do tampão PIPES (FIGURA VI) esta diferença se deve principalmente à contribuição da hidrólise do cobre neste pH (Vuceta e Morgan, 1977). No entanto, ainda em pH 7,8, na presença do tampão PIPES, maiores variações na concentração de Cu^{2+} podem ser observadas (FIGURA VII). Esta diminuição na concentração do metal livre se deve a complexação do metal pelo tampão neste pH.

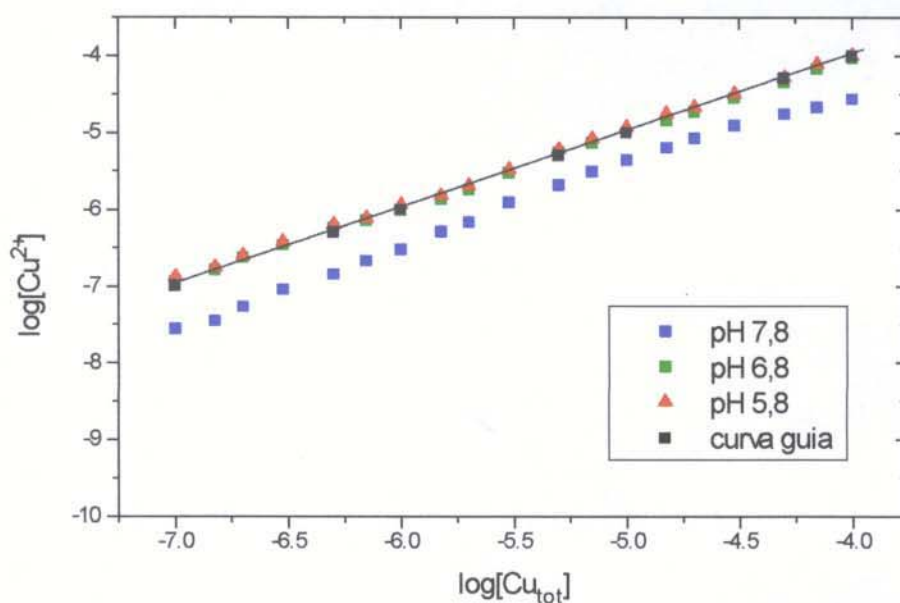


FIGURA VI: Variação na concentração dos íons Cu^{2+} em função da concentração de cobre total em diferentes valores de pH em água deionizada.

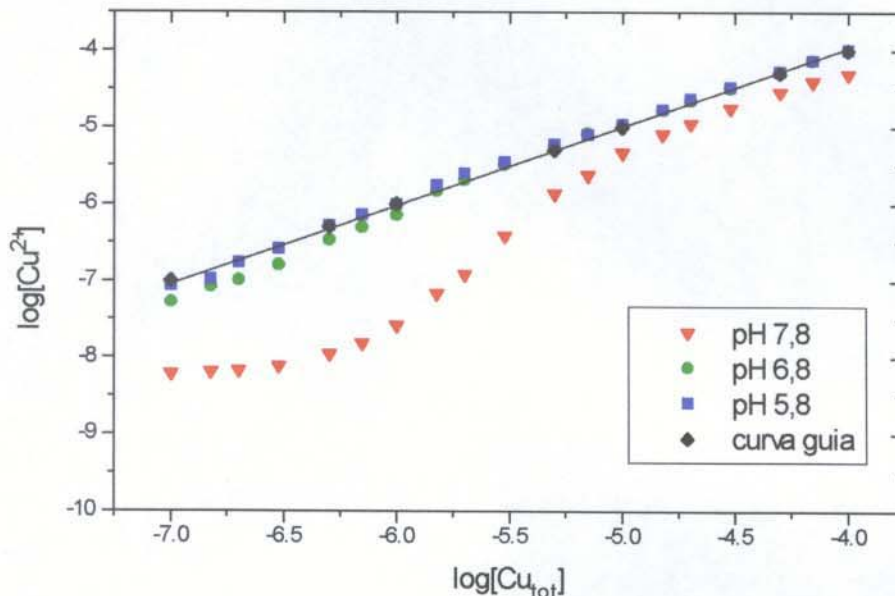


FIGURA VII: Variação em pCu na titulação de uma solução 7,5 mmol L⁻¹ de tampão PIPES a pH 7,8; 6,8 e 5,8.

A FIGURA VIII apresenta uma comparação entre as duas titulações na ausência e na presença do tampão PIPES em pH 7,8 para diferenciar o efeito da hidrólise do metal e da complexação deste pelo tampão como interferentes nos estudos de especiação que foram posteriormente realizados. Pode-se observar que a principal contribuição é proveniente da complexação, exercendo a hidrólise um efeito menos pronunciado.

Portanto, nota-se a necessidade de fazer-se a correção do metal total, ou seja, a subtração da fração de cobre que é complexada pelo tampão, principalmente em pH 7,8 onde o efeito da complexação do metal pelo tampão é mais acentuado. Esta correção foi realizada nos cálculos envolvendo a modelagem do sistema onde as constantes condicionais (K') e as concentrações dos ligantes $[L]$

foram determinadas, pois a sua não consideração pode levar a valores errôneos de K' e $[L]$. Jardim (1983b), estudando a capacidade de complexação de exudato produzido pela alga *Pseudoanabaena* demonstrou que a correção da concentração de cobre frente ao tampão PIPES resultou num decréscimo de 44 % para K' e de 54 % em $[L]$.

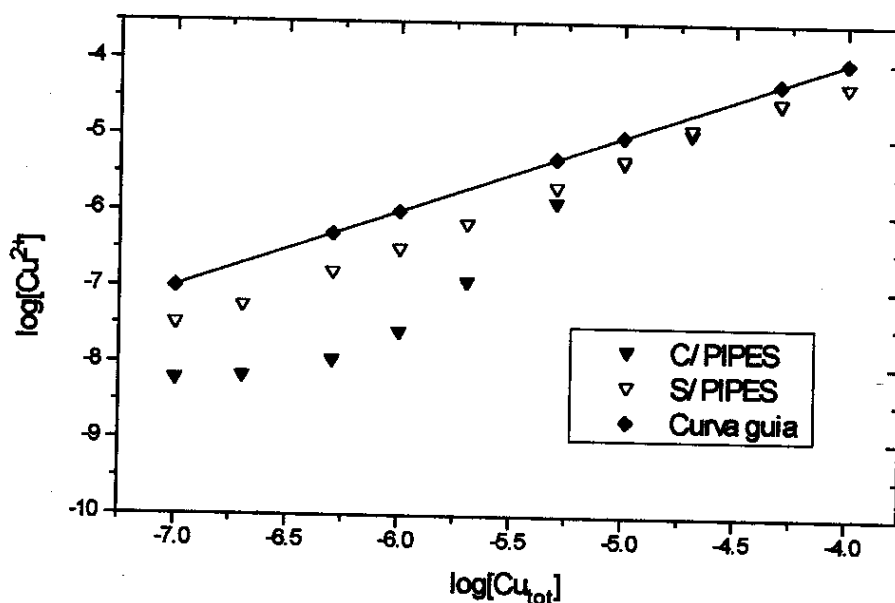


FIGURA VIII: Contribuição da hidrólise frente a complexação do cobre pelo tampão PIPES em pH 7,8 em água deionizada.

III.2.2 Efeito do pH

Um dos fatores que influencia sensivelmente a especiação química do cobre em sistemas aquáticos é a atividade dos íons H^+ . Nestes sistemas, o pH atua como um dos principais reguladores do metal iônico, que corresponde a fração predominante do metal biodisponível.

O aumento da concentração dos íons hidrogênio no meio faz com que aumente a competição entre H^+ e Cu^{2+} pelos sítios, tanto de adsorção quanto de complexação. Consequentemente, tem-se um incremento na concentração do metal iônico devido a diminuição da disponibilidade destes sítios, haja vista que estes estarão preferencialmente protonados.

Em contrapartida com o aumento do pH, a competição entre Cu^{2+} e H^+ vai sendo minimizada, mas o efeito da hidrólise se torna cada vez mais pronunciado à medida que a concentração de H^+ decresce, o que diminui a concentração do cobre iônico. Na faixa de pH estudada neste trabalho, a contribuição da hidrólise parece não ser tão importante, conforme já demonstrado na seção anterior, quanto a competição entre Cu^{2+} e H^+ pelos sítios de ligação.

Vários estudos demonstram a importância do pH na distribuição do cobre em sistemas aquáticos. Holm (1990), estudando a complexação de cobre em águas subterrâneas contaminadas e não contaminadas observou variações na concentração de Cu^{2+} de aproximadamente 2 ordens de magnitude, para $pCu_t = 7$ quando o pH foi aumentado de 7 para 8,3. Benedetti *et alii* (1995) verificaram um acréscimo em 2 ordens de magnitude na adsorção de cobre sobre ácido húmico proveniente de turfa com o aumento do pH de 4 para 8. Em experimentos realizados por Town e Powell (1993) com ácidos fúlvicos e húmicos derivados de solo, cerca de 80 % do metal é adsorvido, para uma concentração de cobre total de $10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$, com o aumento do pH de 4 a 6. Konner (1993), Rose e Bianchi-Mosquera (1993) e Bibak (1994), estudando a adsorção de cobre sobre óxidos metálicos, para concentrações de metal total de 0,79; 0,50 e $1,2 \mu\text{mol L}^{-1}$ respectivamente, também observaram um aumento na adsorção, geralmente maiores que 75 %, quando o pH foi aumentado de 6 para 7.

No esgoto sanitário a especiação do metal também se apresentou fortemente dependente do pH. A FIGURA IX representa titulações do esgoto sanitário em pH 7,8; 6,8 e 5,8. O eixo das abcissas representa a concentração do metal basal dissolvido somada à concentração do metal adicionado. As notações F e NF representam o esgoto filtrado e não filtrado, respectivamente. Observa-se que tanto no esgoto filtrado quanto no não filtrado o pH exerce uma forte influência na especiação do metal devido a competição entre os íons H^+ e Cu^{2+} pelos sítios de ligação (Cabaniss e Shuman, 1988; Hansen *et alii*, 1990).

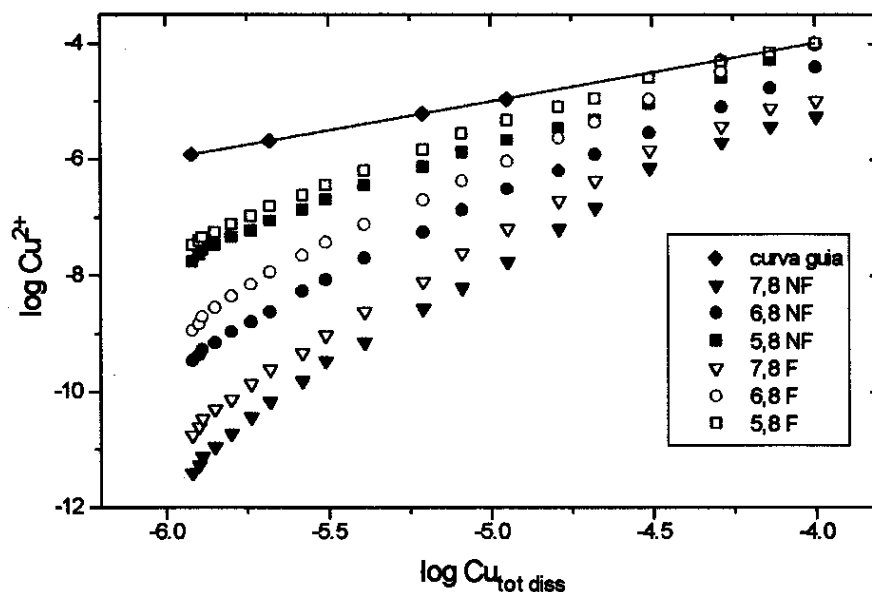


FIGURA IX: Variação na concentração de Cu^{2+} em função da concentração de cobre total dissolvido no esgoto sanitário filtrado (F) e não filtrado (NF) em pH 7,8; 6,8 e 5,8.

Verifica-se pela FIGURA IX que a concentração de cobre livre varia quase 4 ordens de magnitude no início das titulações, quando o pH é aumentado de 5,8 a 7,8 tanto nas amostras filtradas como nas não filtradas. Isto mais uma vez evidencia a importância do pH sobre os processos de adsorção e complexação de cobre (Davila *et alii*, 1995). Portanto, na matriz estudada pequenas variações de pH, alteram significativamente a capacidade de tamponamento metálico do meio, afetando desta forma também a biodisponibilidade do cobre.

III.2.3 - Contribuição do material particulado

Foram realizadas análise elementar do esgoto sanitário a fim de determinar as porcentagens relativas de C, H e N. Os resultados estão apresentados na TABELA VIII, onde se verifica um alto teor de carbono, que segundo Braile e Cavalcanti (1993) é de origem basicamente orgânica.

O esgoto sanitário bruto, ou seja, todo aquele que não é submetido a nenhum tipo de tratamento, apresenta uma concentração de material particulado relativamente elevada conforme dados listados na TABELA VIII. Os sólidos presentes no esgoto sanitário podem participar na especiação do metal principalmente via mecanismos de adsorção. O grau desta contribuição é função da afinidade do material particulado pelo cobre (Stumm, 1995).

Realizando-se determinações da concentração de cobre total basal no esgoto sanitário bruto (Cu_{TB}) e no material particulado (Cu_{MP}) (TABELA VIII) pode-se observar que o material particulado contém a maior parte do metal presente no esgoto sanitário indicando, preliminarmente, uma alta afinidade deste pelo cobre.

No entanto, analisando-se novamente a FIGURA IX, podemos observar que não existem diferenças significativas entre as curvas de titulação do esgoto filtrado e não filtrado, não seguindo a tendência sugerida acima pelos dados da TABELA VIII na distribuição do metal basal.

Para comprovar o efeito do material particulado no sistema em estudo e assim verificar a contribuição do processo de adsorção, aumentou-se em cinco vezes a concentração de sólidos totais na matriz (FIGURA X). Observa-se que a variação da concentração de metal livre não é tão acentuada quando comparada ao incremento de material particulado ao sistema.

TABELA VIII: Dados relativos a COD, ST, Cu_{TB}, Cu_{MP} e análise elemental do esgoto sanitário referente a 2 amostras de esgoto sanitário:

	amostra 1	amostra 2
COD (mg . L ⁻¹)	86,95	94,95
SST (mg .L ⁻¹)	284,00	222,00
Cu _{TB} (μmol . L ⁻¹)	4,09	2,99
Cu _{MP} (μmol . L ⁻¹)	3,15	1,89
Carbono (%)	41,36	43,58
Hidrogênio (%)	5,72	5,67
Nitrogênio (%)	4,26	4,02

COD = Carbono orgânico dissolvido

SST = Sólidos suspensos totais

Cu_{TB} = Cobre total presente no esgoto bruto

Cu_{MP} = Cobre total presente no material particulado do esgoto bruto, não normalizado pela massa do material particulado.

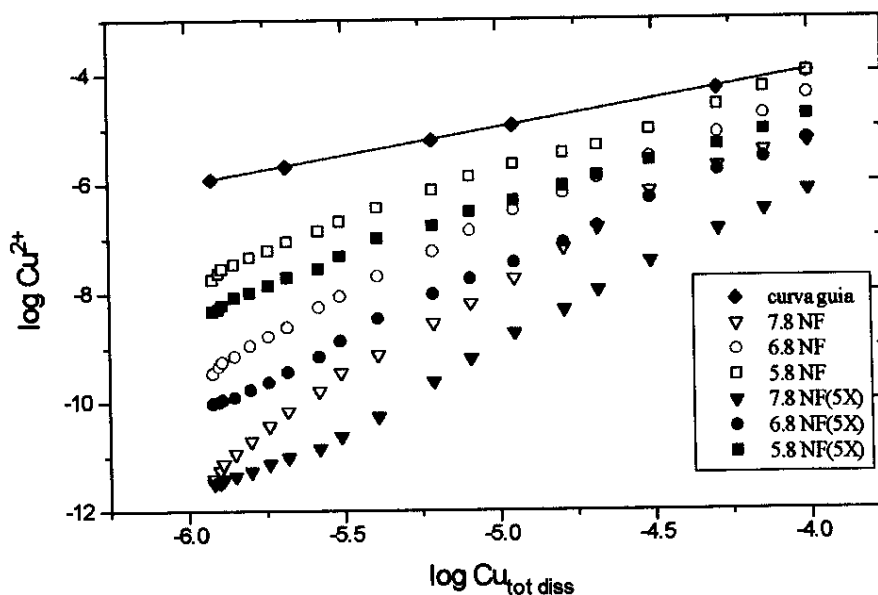


FIGURA X: Variação na concentração de Cu^{2+} em função da concentração de cobre total do esgoto sanitário não filtrado (NF) e com o material particulado aumentado em cinco vezes (NF(5X)).

Conclui-se então que o material particulado não exerce um efeito muito significativo na especiação do cobre no esgoto sanitário pois o incremento na remoção do metal livre que o esgoto não filtrado provoca, comparado ao esgoto filtrado, é pequeno. Mesmo quando se aumenta em cinco vezes sua concentração, este efeito ainda não se mostra muito acentuado.

Quanto ao fato do cobre basal estar majoritariamente combinado ao material particulado, uma hipótese que poderia explicar este fato é a adsorção ou absorção do metal pelo material particulado durante sua gênese e consequentemente

a saturação de seus sítios de adsorção durante este processo. A literatura cita a remoção de metais em processos de lodo ativado onde o metal é adsorvido pelo lodo o qual está em constante formação podendo a adsorção se dar durante a sua gênese. Oliver e Goscrowe (1974) e Sterritt *et alii* (1981) observaram a remoção de cerca de 70 % do metal, para pCu entre 4,70 e 5,30, através de sua adsorção pelo lodo. Tien e Huang (1991) também relataram a remoção de metal pelo lodo sendo inclusive mais eficiente que o processo de sedimentação primário, onde não há gênese de sólidos.

Além do aspecto relacionado a adsorção durante a gênese do material particulado, aspectos cinéticos aliados à baixa concentração deste também podem explicar a baixa adsorção do metal sobre o material particulado. A adsorção pode não estar se demonstrando predominante pelo fato de que em sistemas naturais estes processos geralmente envolvem uma lenta cinética. Bruno (1996) estudando adsorção de cobre em sedimento de lago observou que o equilíbrio foi atingido após 3 horas. Já a adsorção sobre óxidos metálicos se mostrou ainda mais lenta com o tempo, variando de 24 a 48 horas (Rose *et alii*, 1993 ; Bibak, 1994).

Esta lenta cinética de adsorção não é relevante para a matriz em estudo haja vista que o esgoto sanitário é um sistema muito dinâmico e é passível de fatores como biodegradação e diluição que podem alterar a matriz antes que um eventual equilíbrio de adsorção se estabeleça.

III.2.4 - A importância do material dissolvido

A definição de material dissolvido ou em solução, é puramente operacional, e normalmente é definido como a fração que passa por uma membrana filtrante de 0,45 μm (Miekeley, 1991). Portanto neste estudo as espécies definidas operacionalmente como dissolvidas apresentam um tamanho médio inferior a 0,45 μm . Embora algum mecanismo de sorção possa estar envolvido, esta fração será tratada como química de solução admitindo que os mecanismos desta sejam predominantes.

Na matriz em estudo, como já discutido na seção anterior, o mecanismo de adsorção não é o processo mais importante que governa a especiação de cobre. O esgoto sanitário, apresenta uma alta carga de matéria orgânica, como pode ser observado através da concentração de carbono orgânico dissolvido (COD) apresentada na TABELA VIII, de origem basicamente antrópica, esta deve ser a principal responsável pela complexação do metal em solução.

A matéria orgânica dissolvida apresenta um importante papel na especiação de metais em sistemas aquáticos naturais muitas vezes atuando como regulador destes metais. Sigg *et alii* (1995) estudando o ciclo do cobre e zinco em um lago eutrofizado, observaram que a uma concentração de cobre total de 10^{-8} mol L^{-1} este se encontrava fortemente complexado por ligantes orgânicos, estando mais de 99 % do metal total dissolvido na forma de complexos orgânicos. Holm (1990) observou que os complexos orgânicos foram dominantes em águas subterrâneas não contaminadas na faixa de concentração de cobre total de 10^{-7} a 10^{-5} mol L^{-1} . Hansen *et alli* (1990) verificaram a influência da matéria orgânica

dissolvida na especiação de cobre em lagos da costa mexicana, com o íon Cu^{2+} estando aproximadamente 100 % associado a esta numa concentração de cobre total de $5 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$. Newell e Sanders (1986), Gardner e Rovenscroft (1991) estudando estuários e rios do nordeste da Inglaterra também verificaram uma alta afinidade do metal por ligantes orgânicos com uma correlação entre ambos.

Como o material em solução, juntamente com o pH, parecem controlar a especiação do metal, a variação na concentração dos ligantes em solução pode provocar grandes mudanças na concentração do metal livre no sistema em estudo.

Portanto, a diluição, que é um fenômeno natural do esgoto sanitário quando este aporta em sistemas aquáticos, diminui substancialmente a concentração de ligantes e deve ser considerada. Gheraldi-Goldstein *et alli* (1993) realizaram estudos de dispersão da pluma de um efluente lançado no rio Paraíba do Sul e observaram que a dispersão completa da pluma do efluente se deu aproximadamente 1 Km após o seu lançamento, atingindo concentrações muito inferiores a 1 % em relação a concentração inicial no local de lançamento.

Neste sentido, realizaram-se experimentos envolvendo a diluição do esgoto sanitário para verificar a dependência da variação da concentração de matéria orgânica dissolvida na especiação do metal.

As FIGURAS XI e XII representam titulações do esgoto sanitário filtrado e não filtrado, respectivamente; com e sem diluição dos mesmos. Pode -se observar um aumento na concentração do metal livre, tanto para o esgoto filtrado quanto para o esgoto não filtrado com a diluição. Sendo assim, a complexação se altera com a variação da concentração da matéria orgânica, ao contrário do que acontece com o material particulado cuja variação na concentração não afetou, na mesma ordem de grandeza, a especiação do metal no esgoto sanitário.

Comparando-se a FIGURA XII com a FIGURA X pode-se observar que a influência causada pela diminuição de 50 % dos ligantes provoca é muito mais significativa do que quando aumentamos em 5 vezes a concentração do material particulado. A variação na concentração do metal livre provocada pelo aumento do material particulado foi de aproximadamente 1 ordem de magnitude, o que também foi atingido com a diluição de 50 % do esgoto sanitário.

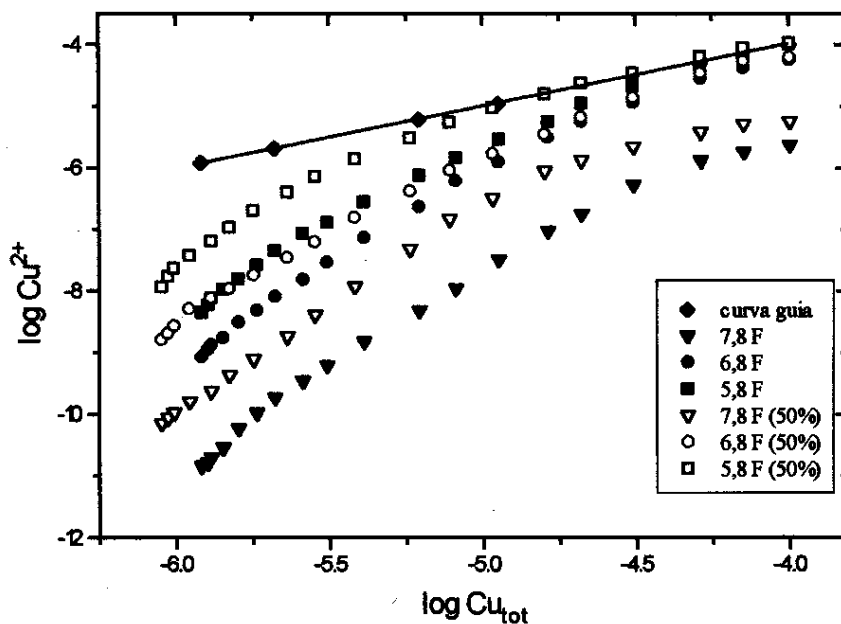


FIGURA XI: Efeito da diluição na variação da concentração de Cu^{2+} para o esgoto sanitário filtrado em pH 7,8; 6,8 e 5,8.

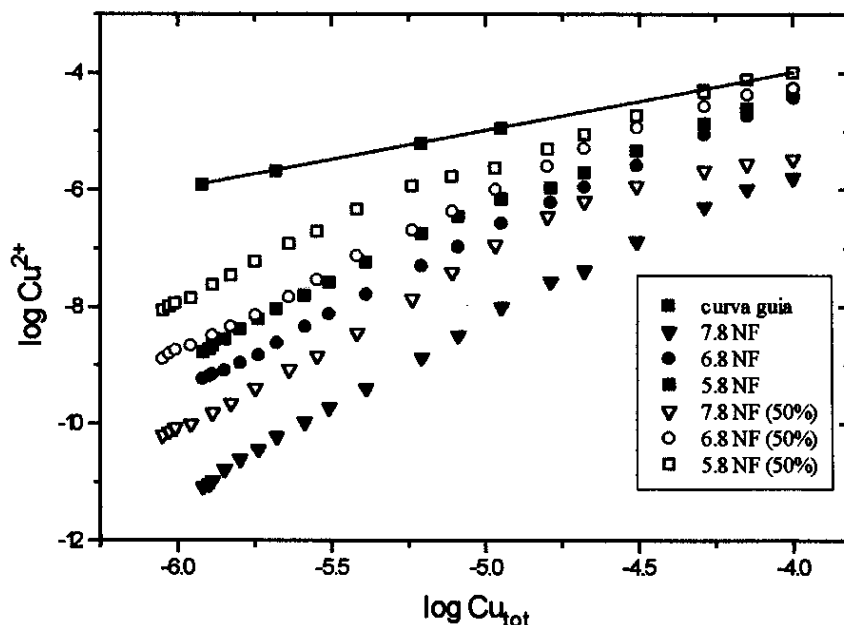


FIGURA XII: Efeito da diluição na concentração de Cu^{2+} para o esgoto sanitário não filtrado em pH 7,8; 6,8 e 5,8.

Newell e Sanders (1986) estudando a capacidade de complexação de estuários, também observaram uma correlação entre a concentração da matéria orgânica dissolvida e a capacidade de complexação.

Portanto com a diluição, que é um fenômeno natural da matriz estudada, a concentração dos ligantes também diminui na mesma ordem alterando a capacidade de complexação do sistema. Isto pode provocar alterações sobre a biodisponibilidade do metal no corpo receptor através de um aumento da concentração do metal livre devido a diminuição da capacidade de tamponamento do sistema. Embora a complexação seja afetada sensivelmente pela diluição ela ainda se mostra o processo predominante frente a adsorção.

III.2.5 - O efeito do carbonato na especiação do cobre

Além da matéria orgânica, que exerce um papel muito importante na complexação e muitas vezes controladora da toxicidade de metais em sistemas aquáticos, há uma série de espécies inorgânicas que também podem complexar o cobre.

Dentre os ligantes inorgânicos, o carbonato e o bicarbonato, são aqueles que podem apresentar uma maior contribuição na especiação do cobre, pois são ligantes naturalmente presentes em corpos aquáticos e podem competir com a matéria orgânica pela complexação do metal.

Como o esgoto sanitário também apresenta uma alta concentração de carbono inorgânico (TABELA IX), este pode contribuir na complexação do metal neste sistema. Neste sentido foram realizados experimentos para verificar o grau de contribuição do carbonato na complexação de cobre no esgoto sanitário. Realizaram-se titulações com o esgoto filtrado sem e com purga com nitrogênio a pH aproximadamente 3 para retirar o carbonato da matriz. A TABELA IX mostra a redução do carbono inorgânico com a purga da matriz.

TABELA IX: Dados de CT, CI e COD em uma amostra de esgoto sanitário filtrada sem e com purga com N₂.

	sem purga	com purga
CT (mg L ⁻¹)	154,80	106,10
CI (mg L ⁻¹)	39,56	N.D.
COD (mg L ⁻¹)	115,20	106,10

CT = carbono total

CI = carbono inorgânico

COD = carbono orgânico dissolvido

N.D. = não detectado

Estas amostras foram tituladas em pH 6,8 (FIGURA XIII) para verificar a variação na concentração de Cu²⁺ que a ausência do carbonato na matriz provocaria. Observa-se que as curvas de titulação são quase que sobrepostas indicando que a influência do carbonato na especiação do cobre neste sistema é negligenciável. Esta diferença inclusive pode ser atribuída a matéria orgânica que foi purgada do sistema juntamente com o carbonato (TABELA IX).

A literatura também relata alguns estudos que demonstram a independência do carbonato na especiação do cobre. Sunda e Hansen (1979) estudando a especiação química do cobre em água de rios verificou que somente 0,4 % do cobre em solução estava presente como espécies inorgânicas, destes majoritariamente carbonato. Somente a altas concentrações, pCu < 4 as espécies inorgânicas se tornaram dominantes. Ramanmourthy e Kirshner (1975) estudando

a capacidade de complexação do rio Ottawa observaram que esta era independente de HCO_3^- e CO_3^{2-} e sim dependente de ligantes orgânicos.

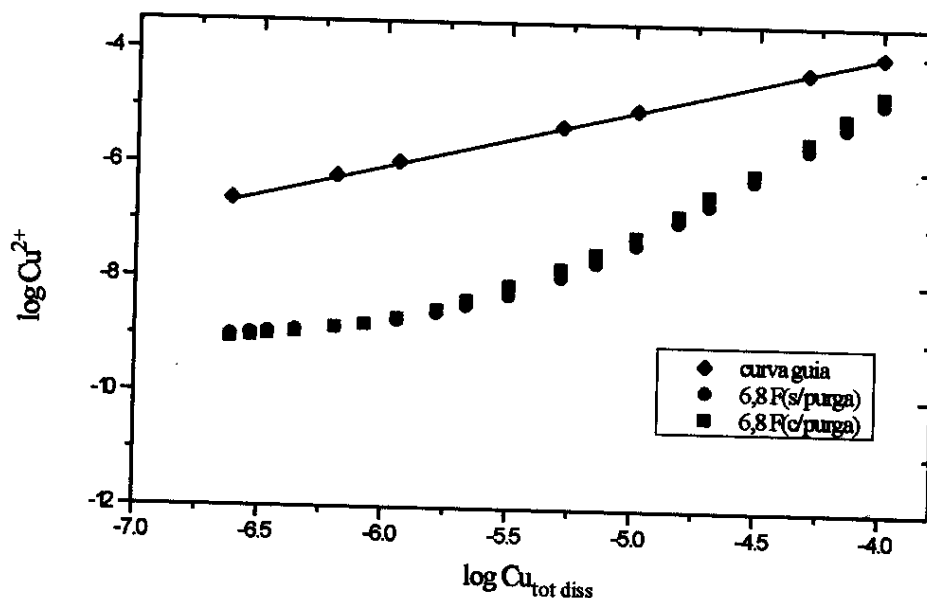


FIGURA XIII: Variação na concentração de Cu^{2+} em função da concentração de cobre total em titulações do esgoto sanitário filtrado em pH 6,8 sem e com purga com N_2 .

Portanto, a matéria orgânica é a responsável majoritária pela complexação do cobre e atua como seu principal regulador, frequentemente sendo responsável pela complexação de cerca de 99 % de águas superficiais (Donat *et alii*, 1994). No esgoto sanitário sua contribuição chega a valores muito próximos de 100% e o carbonato embora apresente concentrações relativamente elevadas (~ 40 ppm) não é o principal agente controlador da especiação do cobre na matriz em estudo.

III.3 - Modelagem do sistema

Para modelar o sistema em estudo utilizou-se um modelo de complexação, uma vez que este processo mostrou-se predominante.

Existem alguns métodos gráficos que são aplicados em modelos de complexação, dentre eles os mais utilizados são os métodos desenvolvidos por Scatchard (1957) e Van den Berg e Kraner (1979a). Tais métodos baseiam-se na determinação das constantes de formação condicionais (K') e das concentrações dos ligantes (L).

No método desenvolvido por Scatchard, representa-se no eixo das ordenadas a razão entre o metal ligado pelo metal livre (ex: CuL/Cu^{2+}) e no eixo das abcissas, a concentração do complexo formado (ex: CuL) (FIGURA XIV). Se apenas um sítio de ligação estiver presente, a função resultante será uma reta e K' será igual ao módulo do coeficiente angular. A interseção com o eixo das abcissas e das ordenadas nos fornece respectivamente, $[L]$ e o produto $[L].K'$ (FIGURA XIVa). Quando mais de um sítio de ligação estiver presente no sistema, uma curva côncava é obtida (FIGURA XIVb). Esta função pode ser dividida em duas (ou mais) retas. As constantes de formação condicionais K_1' e K_2' (ou K_n') serão dadas pela inclinação das retas 1 e 2. A interseção com o eixo dos x e y fornece respectivamente, a concentração do ligante total $[L_1 + L_2]$ e $K_1'.L_1 + K_2'.L_2'$.

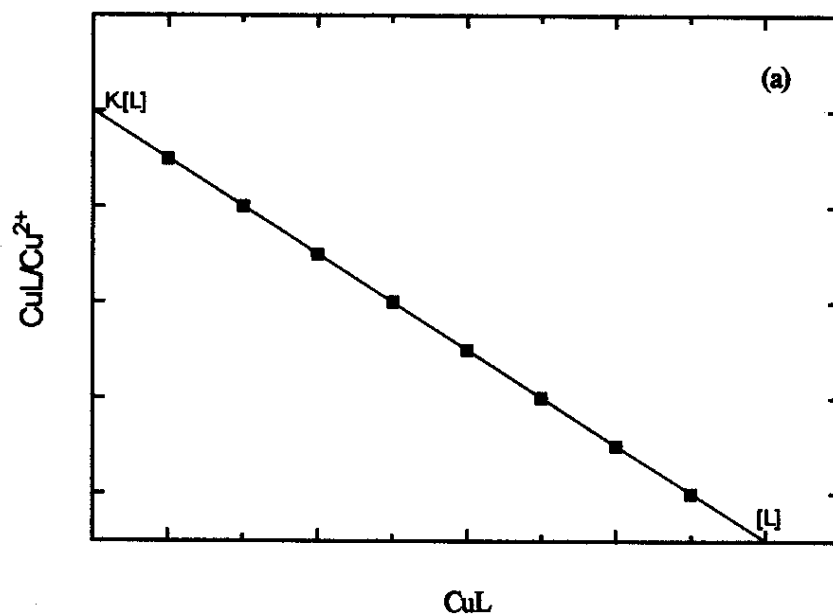


FIGURA XIVa: Gráfico do modelo de Scatchard com um sítio de ligação.

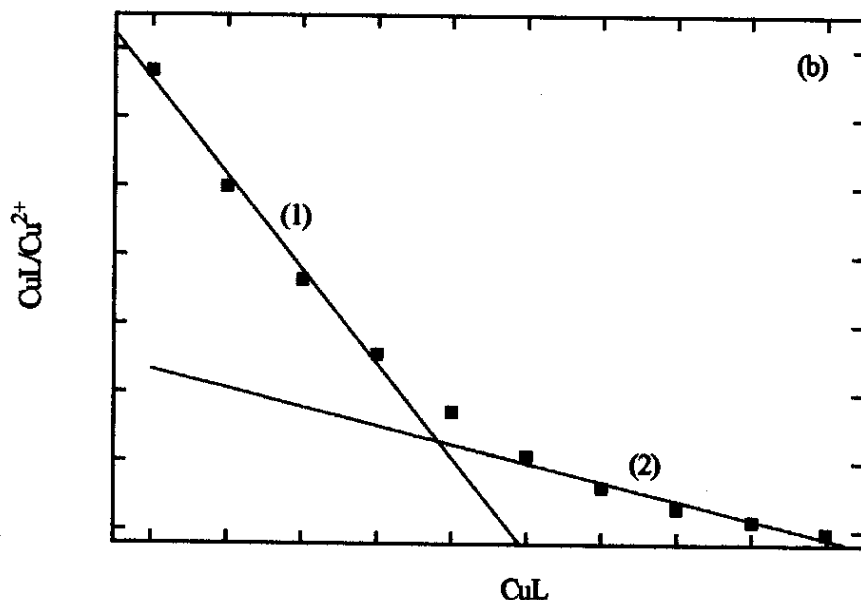


FIGURA XIVb: Gráfico do modelo de Scatchard com dois sítios de ligação.

No método desenvolvido por Van den Berg e Kramer o quociente do metal livre pelo metal ligado (ex: $\text{Cu}^{2+}/\text{CuL}$) é representado em função do metal livre (ex: Cu^{2+}). Como no método de Scatchard, para complexos com um sítio de ligação uma função linear é obtida, K' é obtido pela razão entre o coeficiente angular e o valor da interseção da curva com o eixo y e $[\text{L}]$, pelo inverso do coeficiente angular (FIGURA XVa). Quando mais de um sítio de ligação estiver presente, a função será descrita por uma curva convexa (FIGURA XVb). Para o caso de 2 sítios de ligação, $[\text{L}_1]$ é dado pelo inverso do coeficiente angular da reta 1, K_1' e K_2' pela razão do coeficiente angular da reta 1 e 2 divididos pela interseção com o eixo das ordenadas, respectivamente. A concentração dos ligantes total $[\text{L}_t]$ é dada pelo inverso do coeficiente angular da reta 2 multiplicado por $[\text{L}_2]$.

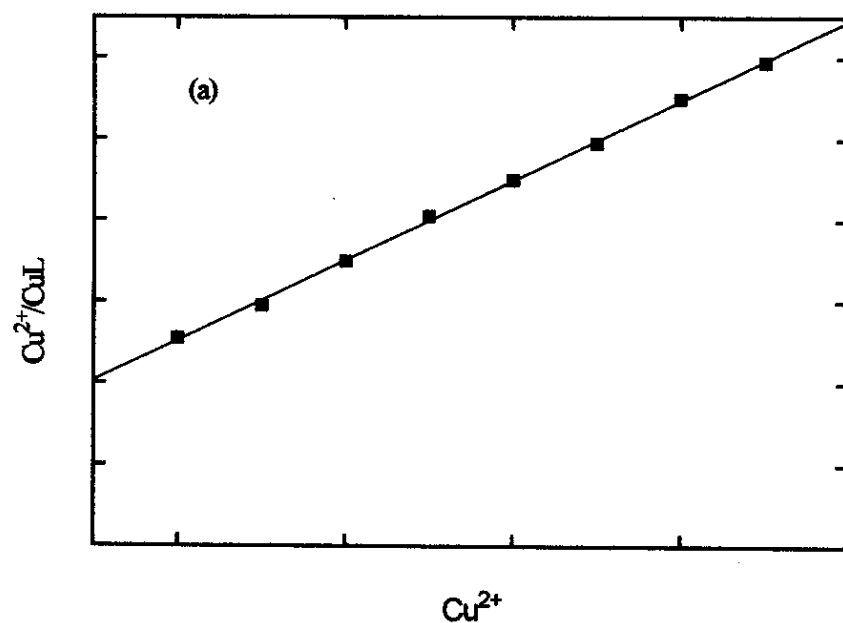


FIGURA XVa: Gráfico do modelo de Van den Berg e Kramer com um sítio de ligação.

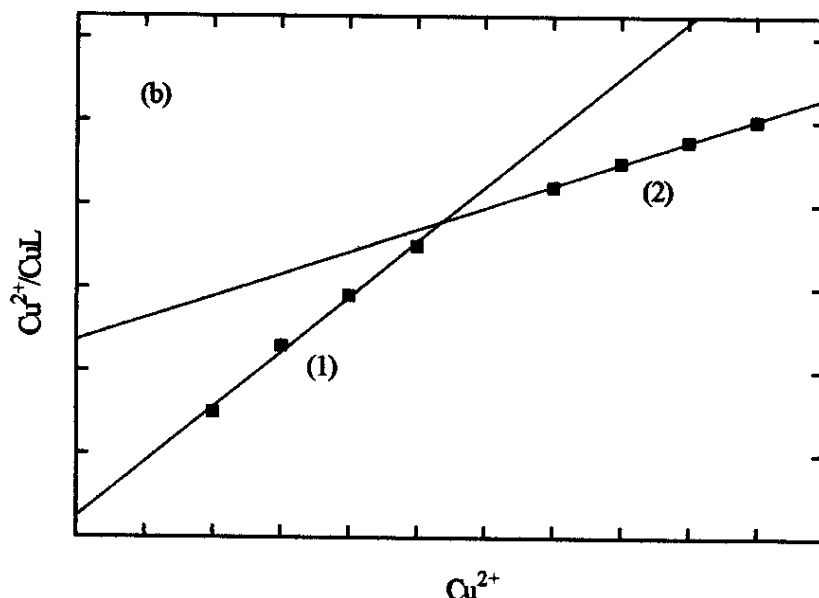


FIGURA XVb: Gráfico do modelo de Van den Berg e Kramer com dois sítios de ligação.

Para modelar o sistema em estudo optou-se pelo método desenvolvido por Scatchard utilizando-se um programa computacional desenvolvido em linguagem Basic e traduzido para Quick-Basic. Este programa baseia-se no método não-linear de Scatchard e envolve o caso de duas classes de sítios de ligação independentes, propriedades estas que descrevem a matriz em estudo.

O programa faz uma estimativa das afinidades e capacidades de ligação de um ligante com 2 sítios de ligação independentes, ou de 2 classes de sítios de ligação distintas. Esta estimativa é feita pelas inclinações e interseções das curvas encontradas pelo método de Scatchard.

A curva gerada pelo programa é comparada com a observada experimentalmente utilizando-se os valores de $K_1L_1 + K_2L_2$ obtidos:

$$\frac{ML}{M} = \frac{K_1L_1}{1+K_1L_1} + \frac{K_2L_2}{1+K_2L_2}$$

Desta forma um desvio para cada ponto é calculado e o melhor ajuste do número de pontos para a parte superior (K_1' , L_1) e a parte inferior (K_2' , L_2) da curva pode ser obtido.

Utilizando-se então o programa supracitado determinaram-se as constantes de formação condicionais e a concentração dos ligantes presentes no esgoto sanitário. A TABELA X mostra as constantes de formação condicionais e a concentração dos ligantes para duas amostras de esgoto sanitário. Observa-se que as constantes de formação condicionais (K') variam aproximadamente uma ordem de magnitude para cada unidade de pH, demonstrando assim sua dependência do pH. Variações de K' com o pH também foram verificadas por Van den Berg e Kramer (1979b) e Holm (1990). Estudando a complexação de cobre em águas naturais estes autores observaram variações de até 2,5 ordens de magnitude no valor de K' com o pH variando 2 unidades, fato que também pôde ser observado neste trabalho.

Entre pH 6,8 e 7,8 pode-se observar uma variação mais significativa em $\log K'$ (FIGURA XVI), isto se deve principalmente a espécie com pK_a 6,41, que deve ser a controladora do metal livre na região de pH do estudo e a consequente diminuição de reações concorrentes do cobre com H^+ e outros metais presentes no sistema.

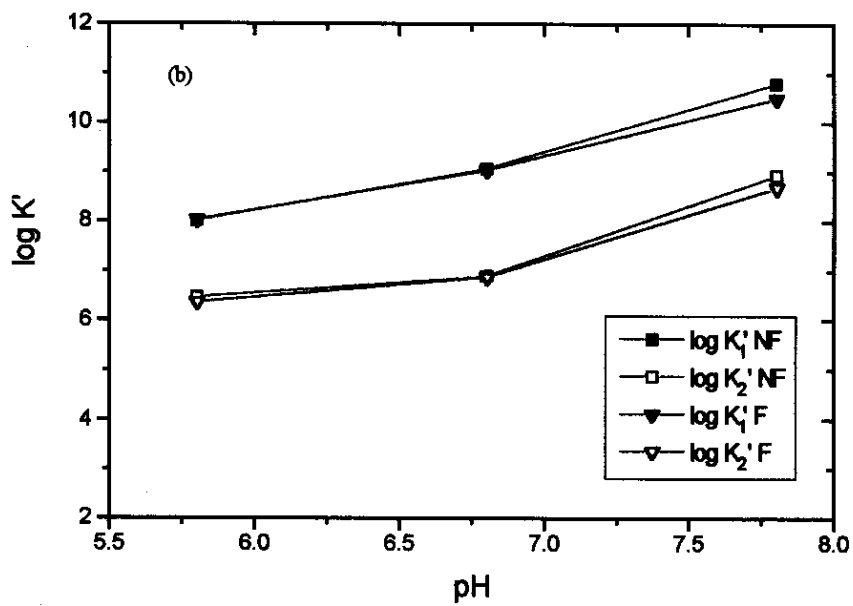
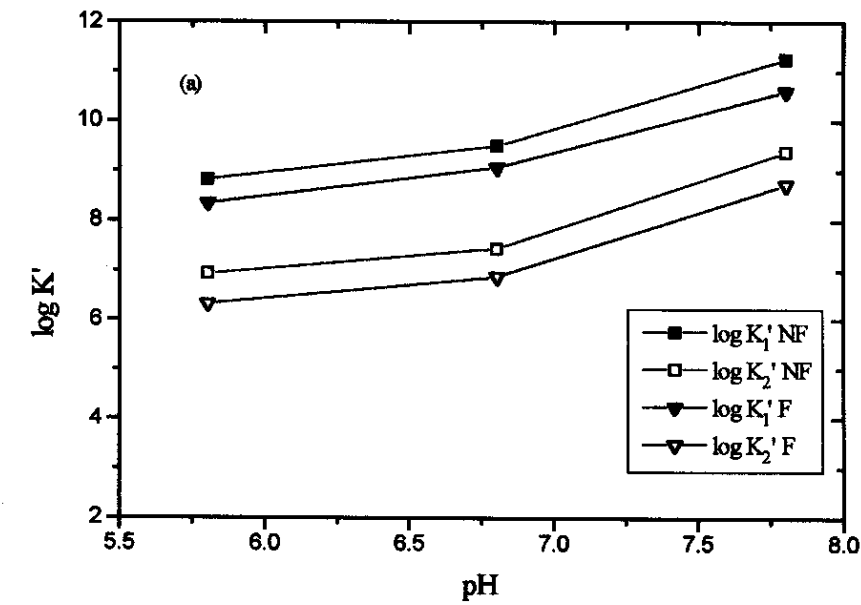


FIGURA XVI: Variação de $\log K'$ em função do pH para o esgoto sanitário filtrado e não filtrado sem diluição (a) e diluído a 50 % (b).

TABELA X: Constantes de formação condicional e concentrações dos ligantes de duas amostras de esgoto sanitário filtradas(F) e não filtradas(NF):

	Esgoto 1			Esgoto 2		
	pH 7,8	pH 6,8	pH 5,8	pH 7,8	pH 6,8	pH 5,8
NF						
$\log K_1'$	11,02	9,89	8,32	11,24	9,17	8,81
L_1	1,92	1,54	1,59	1,98	2,34	2,03
$\log K_2'$	9,14	7,94	6,73	9,38	7,43	6,92
L_2	4,33	4,96	4,23	8,26	8,43	8,48
F						
$\log K_1'$	10,70	8,93	7,45	10,60	9,11	8,34
L_1	1,98	1,94	1,94	1,55	1,97	1,95
$\log K_2'$	8,61	6,79	6,04	8,72	6,87	6,31
L_2	3,49	3,21	3,81	5,83	7,50	6,68
NF(5x)						
$\log K_1'$	11,69	9,93	8,75	—	—	—
L_1	2,66	2,74	3,06	—	—	—
$\log K_2'$	10,23	8,78	7,29	—	—	—
L_2	4,94	5,70	5,00	—	—	—
NF(50 %)						
$\log K_1'$	—	—	—	10,79	9,06	8,00
L_1	—	—	—	1,18	1,13	1,34
$\log K_2'$	—	—	—	8,93	6,88	6,45
L_2	—	—	—	3,84	3,85	4,12
F(50 %)						
$\log K_1'$	—	—	—	10,50	9,03	8,02
L_1	—	—	—	1,07	1,17	1,10
$\log K_2'$	—	—	—	8,68	6,86	6,35
L_2	—	—	—	3,29	3,18	3,20

(50 %) representa o esgoto sanitário diluído a 50 %

L_1 e $L_2 = \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$

(5x) representa o esgoto sanitário com o material particulado aumentado em 5 vezes.

As constantes de formação condicionais também apresentaram diferenças entre o esgoto filtrado e não filtrado. Isto se deve ao desvio causado pelo processo de adsorção sobre K' . Quando a concentração de sólidos foi aumentada em 5 vezes, K_2' apresentou um desvio mais significativo indicando uma maior influência do material particulado e a predominância destas espécies no sólido do esgoto sanitário. Quando a matriz foi diluída, as constantes K_1' e K_2' do esgoto filtrado e não filtrado tornaram-se muito próximas devido a diminuição da influência do processo de adsorção sobre K' .

A comparação das constantes de formação condicionais e a concentração dos ligantes obtidas, com outros trabalhos fica prejudicada devido ao fato do esgoto sanitário bruto raramente ser objeto deste tipo de estudo. A comparação com outras matrizes também deve ser realizada com muito critério e cuidado uma vez que estes parâmetros (K' e L) variam com a faixa de concentração do metal titulado, ou seja, a quantificação dos ligantes e consequentemente sua heterogeneidade muitas vezes também são função desta faixa de concentração (Buffle e Filella, 1995). A técnica analítica empregada cuja escolha muitas vezes é função desta faixa de concentração de trabalho também pode levar a dados discordantes para K' e L . Outros fatores que também devem ser considerados são a força iônica e o pH. A TABELA XI apresenta alguns valores de K' e L de alguns sistemas naturais e do esgoto sanitário.

TABELA XI: Constantes de formação condicionais (K') e concentração de ligantes (L) para algumas matrizes naturais.

matriz	pH	Técnica	força iônica (mol . L ⁻¹)	faixa de conc. μmol . L ⁻¹	log K_1'	log K_2'	L_1 (μmol . L ⁻¹)	L_2 (μmol . L ⁻¹)	Referências
Esgoto sanitário bruto	7,8	EIS	0,1	0,1 - 100	10,70	8,61	1,98	3,49	Este trabalho
Esgoto sanitário tratado	7,0	EIS	0,01	0 - 15,7	7,26	-	7,71	-	Buckley (1994b)
Esgoto sanitário Tratado	6,6	EIS	0,02	0,5 - 2	7,25	5,86	4,24	12,96	Jardim e Allen (1983a)
Lago Ontário	8,4	ASV	0,01	0,5 - 16	9,5	-	0,33	-	Van den Berg e Kramer (1979b)
	7,4	ASV	0,01	0,5 - 16	8,6	-	0,34	-	
Águas subterrâneas	7,0	EIS	-	0,7 - 25	8,09	6,29	0,40	1,02	Holm (1990)
	7,0	FQ	-	0,7 - 5	6,85	-	1,41	-	
Lago Greifen	8,0	DPCSV	0,01	0,005 - 0,028	14,3	12,3	0,04 - 0,09	0,25 - 0,55	Xue e Sigg (1993)

Comparando-se cuidadosamente as constantes de formação condicionais obtidas neste trabalho com os valores de K' de outras matrizes encontradas na TABELA XI, podemos observar que o esgoto sanitário apresenta uma alta afinidade dos ligantes pelo metal, isto também evidencia a sua capacidade de concorrer com ligantes naturais pelo cobre, quando a matriz é diluída. Com relação a capacidade de complexação, a matriz também apresenta uma alta concentração de ligantes o que confere ao sistema uma elevada capacidade tamponante para o metal em estudo.

CONCLUSÃO

IV - CONCLUSÃO

As determinações das constantes de dissociação aqui realizadas sugerem a presença de grupos carboxílicos e amino no esgoto sanitário, que além de outros ligantes são os responsáveis pela complexação do metal em solução.

O pH demonstrou ser uma variável importante na variação da especiação de cobre no esgoto sanitário. Isto é de extrema importância para sistemas naturais, pois pequenas variações de pH podem alterar largamente a concentração do metal livre, devido ao fato que os íons hidrogênio competem fortemente com o cobre e outros cátions pelos sítios de ligação.

Os mecanismos de complexação e adsorção também competem entre si para especiação do metal, sendo o mecanismo predominante a complexação. O material particulado também contribui na especiação do cobre no esgoto sanitário, contudo parece exercer apenas uma pequena influência quando comparado com a complexação.

O carbonato não apresentou uma contribuição significativa na complexação do cobre para a matriz estudada. A matéria orgânica no entanto, parece atuar como reguladora do metal em solução, embora esta apresentasse uma baixa concentração de ligantes quantificados pelo método de Scatchard quando comparadas a concentração de matéria orgânica total.

As constantes de formação condicional (K') determinadas neste trabalho são consequentes das observações feitas acima e também são

afetadas fortemente pelo pH . O material particulado causou um desvio nos valores de K' devido a adsorção, o que é minimizado com a diluição.

Pode-se concluir que a concentração de metal total, como amplamente discutido na literatura, não fornece informações confiáveis quanto a seu efeito tóxico e, conseqüentemente seu impacto no ecossistema ao qual é lançado. Para se ter uma resposta verdadeira da toxicidade muitos fatores devem ser considerados. Dentre estas variáveis, algumas foram estudadas neste trabalho e observa-se que as variações destes parâmetros variam largamente a concentração do metal biodisponível que é a fração do metal total que realmente vai interagir com o ecossistema local podendo eventualmente ter efeito tóxico sobre este.

IV.1 - Perspectivas para trabalhos futuros

Este trabalho, ainda que tenha esclarecido alguns pontos importantes a respeito da especiação de cobre em esgoto sanitário, deixa outros em aberto que ainda podem ser melhor esclarecidos e estudados. Dentre estes:

- Estudos cinéticos envolvendo a adsorção do cobre no esgoto sanitário.
- Experimentos de ecotoxicidade do cobre dentro da faixa de concentração que foi estudada para este metal.
- A utilização de outras técnicas analíticas para a determinação das constantes de formação condicionais e a concentração dos ligantes.

- Variações da faixa de concentração das titulações para verificar as possíveis variações em K' e L .
- O aprimoramento do modelo para uma correção da adsorção nas determinações das constantes de formação condicionais.
- Estudos envolvendo a competição do cobre com outros metais como cádmio, chumbo, cromo, etc pelos ligantes do sistema.

REFERÊNCIAS

BIBLIOGRÁFICAS

V - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Aleixo, L.M.; Godinho, O.E.S. (1984). Discussão sobre o uso de métodos lineares na determinação de volume de equivalência de titulações potenciométricas. Aplicações em experimentos didáticos. *Química Nova Jan*: 32 - 36.
- Aleixo, L.M.; Godinho, O.E.S.; Costa, W.F. (1992). Potentiometric study of acid-base properties of humic acid using linear functions for treatment of titration data. *Anal. Chim. Acta* **257**: 35 - 39.
- Baccan, N.; Andrade, J.C.; Godinho, O.E.S.; Barone, J.S.. *Química Analítica Quantitativa Elementar*. Editora Edgard Blücker Ltda, São Paulo (1979).
- Basset, J.; Denney, R.C.; Jeffery, G.H. e Mendham, J. *Vogel - Análise inorgânica quantitativa*, Ed. Guanabara, Rio de Janeiro (1981).
- Baldin , A.; Brown, T.A.; Beckett, P.H.T.; Elliot, G.E.P. (1983). The forms of combination of Cu and Zn in digested sewage sludge. *Wat. Res.* **17**: 1935 - 1944.
- Benedetti, M.F.; Milne, C.J.; Kinniburgh, D.G.; Riemsdijk, W.H.V e Koopal, L.K. (1995). Metal binding to humic substances: Application of the non-ideal competitive adsorption model. *Environ. Sci. Techn.* **29**: 446-457.
- Bibak, A. (1994). Cobalt, copper, and manganese adsorption by aluminium and iron oxides and humic acid. *Commun. Soil Sci. Plant Anal.* **25**: 3229 - 3239.
- Bitton, G. *Wastewater microbiology*. Willey-Liss Publications (1994).
- Braile, P.M.; Cavalcanti, J.E.W.A.. *Manual de tratamento de águas residuárias industriais*. São Paulo. CETESB (1993).

- Brown, M.J.; Lester, J.N. (1979). Metal removal in activated sludge: The role of bacterial extracellular polymers. *Wat. Res.* **13**: 817 - 837.
- Bruno, V.R. (1996). Especiação de metais em águas naturais. *Tese de Doutorado (em andamento)*. Instituto de química, Universidade Estadual de Campinas.
- Buckley, A.. (1994a). The susceptibility of superoxide dismutase in *Lemna Minor* to systemic copper concentrated from wastewater. *Wat. Res.* **28**: 2469 - 2476.
- Buckley, A.. (1994b). The bioavailability of copper in wastewater to *Lemna Minor* with biological and electrochemical measures of complexation. *Wat. Environ. Res.* **66**: 2457 - 2467.
- Buffle, J. ; Filella, M. (1995). Physico-chemical heterogeneity of natural complexants: clarification. *Anal. Chim. Acta* **313**: 144 - 150.
- Cabaniss, S.E. and Shuman, M.S. (1988). Copper binding by dissolved organic matter: I. Surance River fulvic acid equilibria. *Geoquim. Cosmoquim. Acta* **52**: 185 - 193.
- Camusso, M.; Tartari, G. (1991). Measurement and prediction of copper ion activity in lake Orta, Italy. *Environ. Sci. & Technol.* **25**: 678 - 683.
- Chakrabarti, C. L.; Lu, Y. (1994). Kinetic studies of metal speciation using chelex cation exchange resin: Application to Cadmium, Copper and Lead speciation in river water and snow. *Environ. Sci. Technol.* **28**: 1957 - 1967.
- CETESB - Companhia de tecnologia de saneamento ambiental. Relatório anual de qualidade de águas interiores do estado de São Paulo - 1993. Série documentos. São Paulo (1994).
- Costa, W. F. (1989). Estudos sobre linearização de curvas de titulações potenciométricas. *Tese de Doutorado*. Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas.

- Davila, G.M.; Cassiano, J.M.S; Peña, J.P., Milero, F.J.(1995). Binding of Cu(II) to the surface and exudates of the alga *Dunaliella tertiolecta* in Seawater. *Environ. Sci. Technol.* **29**: 289 - 301.
- Davis, J.A. (1984). Complexation of trace metals by adsorbed natural organic matters. *Geochim. Cosmochim. Acta* **48**: 679 - 691.
- Donat, J.R. (1994). Speciation of dissolved copper and nickel in south San Francisco Bay: A multi method approach. *Anal. Chim. Acta* **284**: 547 - 571.
- Dzombak, D.A. and Morel, F.M.M. (1987). Development of a data base for modelling adsorption of inorganics on Iron and Aluminum oxides. *Environ. Prog.* **6**: 1333 - 137.
- Ivorra, N.; Kraak, M.H.S.; Admiraal, W. (1995). Use of lake water in testing copper toxicity to desmid species. *Wat. Res.* **29**: 2113 - 2117.
- Fadini, P.S. (1995). Determinação de carbono orgânico dissolvido em amostras naturais através de análise por injeção em fluxo. *Tese de Mestrado*. Faculdade de Engenharia Civil, Universidade Estadual de Campinas.
- Filomena, M.; Camões, G.F.C.; Ferreira, C.G.P.(1985). Método de representação gráfica para curvas de Gran - Linearização de curvas de titulação. *Química Nova Outubro*: 332 - 340.
- Förstner, U. (1995). Land contamination by metals - Global scope and magnitude of problem, em "Metal speciation and contamination of soil" (Allen, H.; Huang, C.P.; Bailey, G.W.; Bowers, A.R. - Lewis Publishers).
- Florence, T.M.; Morrison, G.M. and Stauber J.L. (1992) Determination of trace element speciation and the role of speciation in aquatic toxicity. *Sci. Tot. Environ.* **125**: 1 - 13.

- Gardner, M.; Ravenscroft, J. (1991). The behaviour of copper complexation in rivers and estuaries: Two studies in north east England. *Chemosphere* 23: 695 - 713.
- Gargioni, V. (1991). Partição do cádmio entre o sedimento e a água intersticial. *Dissertação de Mestrado*. Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas.
- Gherardi-Goldstein, E.; Bertolotti, E.; Zagatto, P.A.; Nakahira, S.; Inque, J. (1993). Dispersão de efluentes e os padrões ambientais. *Ambiente* 7(1): 12 - 17.
- Gran, G. (1952). Determination of the equivalence point in potentiometric titrations. Part II. *Analyst* 77: 661 - 671.
- Giesy, J.P. (1984). Metal binding capacity of soft, acid, organic-rich waters. *Toxicol. Environ. Chem.* 6: 203 - 224.
- Gimenez, S. (1986). Estudos potenciométricos das interações do cobre (II) com ligantes de ocorrência natural. *Dissertação de Mestrado*. Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas.
- Gonzalez-Davila, M. (1995). The role of phytoplankton cells on the control of heavy metal concentration in seawater. *Mar. Chem.* 48: 215 - 236.
- Godinho, O.E.S. and Aleixo, L.M. (1981). Characterization and determination of titrable groups of proteins by linearization of titration curves. *Anal. Biochem.* 112: 323 - 328.
- Gonzalez-Davila, M.; Santana-Casiano, J.M.; Perez-Peña, J.; Milero, F.K. (1995). Binding of Cu(II) to the surface and exudates of the alga *Dunaliella tertiolecta* in seawater. *Environ. Sci. Technol.* 29: 289 - 301.
- Gschwend, P.M.; Wu, S. (1985). On the sediment-water partition coefficients of hydrophobic organic pollutants. *Environ. Sci. Technol.* 19: 90 - 96.

- Hansen, A.M.; Leckie, J.O.; Mandelli, E.F.; Altmann, R.S. (1990). Study of copper (II) association with dissolved organic matter in surface waters of three mexican coastal lagoons. *Environ. Sci. Technol.* **24**: 683 - 688.
- Hering, J.G. (1995). Implications of complexation, sorption and dissolution kinetics for metal transport in soils, em "Metal Speciation and Contamination of Soil" (Allen, H.E.; Huang, C.P.; Baley, G.W.; Bowers, A.R. - Lewis Publishers).
- Holm, T. R. (1990). Copper complexation by natural organic matter in contaminated and uncontaminated ground water. *Chem. Spec. Bioavail.* **2**: 63 - 76.
- Honeymann, B.D.; Santschi P.H. (1988). Metals in aquatic systems. *Environ. Sci. Technol.* **22**: 862 - 871.
- Horvarth, D.J.; Koshut, R.A. (1981). Proportions of several elements found in sewage effluent and sludge from several municipalities in West Virginia. *J. Environ. Qual.* **10**: 491 - 496.
- Ingaman, F. and Still, E. (1966). Graphic method for the determination of titration end-points. *Talanta* **13**: 1431 - 1442.
- Ivaska, A.; Harju, L. (1975). Potenciometric and spectrophotometric determination of the protonation constant of hexamethilenetetramine. *Talanta* **22**: 1051 - 1052.
- Ivorra, N; Kraak, M.H.S; Admiraal, W. (1995). Use of lake water in testing copper toxicity to desmid species. *Wat. Res.* **29**: 2113 - 2117.
- Jackson, G.A.; Morgan, J.J. (1978). Trace metal-chelator interactions and phytoplankton growth in seawater media: theoretical analysis and comparison with reported observations. *Limnol. Ocean.* **23**: 268 - 282

- Jardim, W.F. (1983a). Metais pesados, um dano irreparável. *Rev. Bras. Tecnol.* **14**: 41- 45.
- Jardim, W.F. (1983b). Some chemical and biological aspects of copper toxicity to cyanobacteria. *Ph.D. Thesis*. University of Liverpool.
- Jardim, W.F. and Allen, H. E. (1984). Measurement of copper complexation by naturally occurring ligands, em: "Complexation Trace Metal in Natural Waters" (Kramer, C.J.M. and Duinker, C.J. - Martinus Nijhoff, Amsterdam).
- Jardim, W.F.; Pearson, H.W. (1990). Toxicity of cupric ions to micro-organisms: effects on ATP concentrations. *Chem. Spec. Bioavail.* **2**: 155 - 156.
- Kasan, H.C. (1993). The role of waste activated sludge and bacteria in metal- ion removal from solution. *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.* **23**: 79 - 117.
- Kooner, Z.S. (1993). Comparative study of adsorption behavior of copper, lead, and zinc onto goethite in aqueous systems. *Environ. Geol.* **21**: 242- 250.
- Lawler, A.J.; Leonard, J.N.; Fergen, R.E.; Boothe, P.N.. (1995). Measuring aquatic Metals. *Wat. Environ. Technol. Jan.*: 34 - 37.
- Laxen, D.P.H.; Harrison, R.M. (1981). The physicochemical speciation of Cd, Pb, Cu, Fe and Mn in the final effluent of a sewage treatment works and its impact on speciation in the receiving river. *Wat. Res.* **15**: 1053 - 1065.
- Manahan, S. E. *Environmental Chemistry*. Brooks/Cole Publishing Company. Monterey, California. Fourth Edition (1984).
- Metcalf and Eddy, Inc.. *Wastewater Engineering: Treatment, Disposal, Reuse*. Ed. MacGrawHill, New York, N.Y.. Thirth Edition (1991).
- Mendes, M.A. (1994). Estudo de métodos de extração de substâncias húmicas fazendo uso de métodos lineares aplicados a curvas de titulações

- potenciométricas. *Dissertação de Mestrado*. Departamento de Química, Universidade Estadual de Maringá.
- Miekeley, N. (1991). Especiação química e transporte de metais poluentes em águas: A importância do material particulado. *Química Nova* 14 (4) - suplemento: 22 - 23.
- Nakshina, Y. P. (1985). Heavy metals in the water sediment interface of water bodies: A survey. *Hydrobiol.* 21: 92 - 101.
- Neubecker, T.A.; Allen, H.E.. (1983). The measurement of complexation capacity and conditional stability constants for ligands in natural waters. *Wat. Res.* 17: 1 - 14.
- Newell, A.D.; Sanders, J.G. (1986). Relative copper binding capacities of dissolved organic compounds in a coastal-plain estuary. *Environ. Sci. Technol.* 20: 817 - 821.
- Nielsen, P.H.; Raunkjaer, K.; Norsker, N.H.; Jensen, N.A.; Hvitved-Jacobsen, T. (1992). Transformation of wastewater in sewer systems - A review. *Wat. Sci. Technol.* 25: 17 - 31.
- Nojiri, Y.; Kawai, T; Otsuki, A.; Fuwa, K. (1985). Simultaneous multielement determination of trace metals in lake waters by ICP emission spectrometry with preconcentration and their background levels in Japan. *Wat. Res.* 19: 503 - 509.
- Oliver, B.G.; Cosgrove, E.G. (1974). The efficiency of heavy metal removal by a conventional activated sludge treatment plant. *Wat. Res.* 8: 869 - 874.
- O'Neill, P.. *Environmental Chemistry*. George Allen &Unwin Ltd, London (1985).

- Pardo, R.; Barrado, E.; Vega, M.; Deban, L.; Tascon, M.L. (1994). Voltametric complexation capacity of waters of the Pisuerga river. *Wat. Res.* **28**: 2139-2146.
- Paulsen, C.; Amy, G. (1993). Regulationg metal toxicity in storm-water. *Wat. Environ. Technol.* **July**: 44 - 49.
- Paulson, A.J.; Cokelet, E.D.; Feely, R.A.; Stewart, R.J.; Curl, H. C. (1993). Modeling the decrease in dissolved copper in Puget Sound during the early 1980s. *Environ. Sci. Technol.* **27**: 2685 - 2691.
- Ramanmourthy, S.P.; Kirshner, D.J. (1975). *Nature* **256**: 399 apud Giesy, J.P.(1984). Metal binding capacity of soft, acid, organic-rich waters. *Toxicol. Environ. Chem.* **6**: 203 - 224.
- Potter, T.G.; Koopman, B.; Svoronos, S.A. (1996). Optimization of a periodic biological process for nitrogen removal from wastewater. *Wat. Res.* **30**: 142 - 152.
- Raunkjaer, K.; Hvitved-Jacobsen, T.; Nielsen, P.H. (1994). Measurement of pools of protein carbohydrate and lipid in domestic wastewater. *Wat. Res.* **28**: 251 - 262.
- Rose, A.W.; Bianchi-Mosquera, G.C. (1993). Adsorption of Cu, Pb, Zn, Co, Ni, and Ag on Goethite and Hematite: A control on metal mobilization from red beds into stratiform copper deposits. *Econ. Geol.* **88**: 1226 - 1236.
- Scatchard, G.; Coleman, J. S. e Shen A. L. (1957). Physical chemistry of protein solutions. VII. The binding of some small anions to serum albumin. *J. Am. Chem. Soc.* **79**: 12 - 20.

- Sandstead, H.H. (1991). Interactions that influence bioavailability of essential metals to humans, em: "Metal Speciation, Theory, Analysis and application" (Kramer, J.R.; Allen, H.E. - Lewis Publishers).
- Seiler, H. G.; Sigel, H. and Sigel, A.. *Handbook on toxicity of inorganic compounds*. Marcel Dekker, Inc., New York (1989).
- Seymour, M.D.; Clayton, J.W. ; Fernando, Q. (1977). Determination of pKa Values of Acid Components in Atmospheric Condensates by Linearization of Segmented Titration Curves. *Anal. Chem.* **49** (9): 1429 - 1432.
- Sigg, L.; Kuhn, A.; Xue, H.; Kiefer, E.; Kistler, D. (1995). Cycles of traces elements (Copper and Zinc) in a eutrophic lake, em "Aquatic chemistry, interfacial and interspecies processes" (Huang, C.P.; O'Melia, C.R.; Morgan, J.J. - American chemical society, Washington, DC).
- Sterritt, R.M.; Brown, M.J; Lester, J.H. (1981). Metal removal by adsorption and precipitation in the activated sludge process. *Environ. Poll. (Series A)* **24**: 313 - 323.
- Sunda, W.G.; Hanson, P.J.(1979). Chemical speciation of copper in river water em "Chemical modeling in aqueous systems: Speciation, Sorption, Solubility Kinetics" (Jenne, E.A. - American Chemical Society, Washington, DC).
- Sung, W.(1995). Some Observations on Surface Partitioning of Cd, Cu, and Zn in Estuaries. *Environ. Sci. Technol.* **29**: 1303 - 1312.
- Stumm, W.(1995). The inner-sphere surface complex: A Key to understanding surface reactivity, em "Aquatic Chemistry, aquatic and interspecies processes" (Huang, C.P; O'melia, C.R.; Morgan, J.J. - American Chemical Society, Washington, DC).

- Town, R.M. e Powell, H.K.J.(1993). Ion-selective electrode potentiometric studies on the complexation of copper (II) by soil-derived humic and fulvic acids. *Anal. Chim. Acta* 279: 221 - 233.
- Tsalev, D.L.; Zaprianov, Z.K.; Atomic Adsorption Spectrometry in occupational and environmental health practice. Vol I (1985).
- Tessier, A.; Campbell, P.G. (1987). Partitioning of trace metals in sediments: Relationships with bioavailability. *Hydrobiol.* 149: 43 - 52.
- Tien, C.; Huang C.P. (1991). Formation of surface complexes between heavy metals and sludge particles, em "Heavy metal in the environmental" (Vernet, J.P. - Elsevier, N.Y.).
- Town, R.M.; Kipton, H.; Powell, J. (1993). Ion-selective electrode potentiometric studies on the complexation of copper(II) by soil-derived humic and fulvic acids. *Anal. Chim. Acta* 279: 221 - 233.
- Tubbing, D.M.J.; Admiraal, W; Cleven, R.F.M.J.; Iqbal, M. (1994). The contribution of complexed copper to the metabolic inhibition of algae and bacteria in synthetic media and river water. *Wat. Res.* 28: 37 - 44.
- Turner, D.R.; Varney, M.S.; Whitfield, M.; Mantoura, R.F.C.; Riley, J.P. (1986). Electrochemical studies of copper and lead complexation by fulvic acid. I. Potentiometric measurements and critica comparison of metal binding models. *Geochim. Cosmochim. Acta* 50: 289 - 297.
- Van den Berg, C. M. G. e Kramer, J.R. (1979a) Determination of complexing capacities of ligands in natural waters and conditional stability constants of the copper complexes by means of manganese dioxide. *Anal. Chim. Acta* 106: 113 - 120.

- Van den Berg, C. M. G. e Kramer, J.R. (1979b). Conditional stability constants for copper ions with ligands in natural waters em "Chemical modeling in aqueous systems: Speciation, sorption, solubility kinetics" (Jenne, E.A. - American chemical society, Washington, DC).
- Vela, N.P.; Olson, L.K.; Caruso, J.A. (1993). Elemental speciation with plasma mass spectrometry. *Anal. Chem.* **65** (13): 585A - 596A.
- Vuceta, J.; Morgan, J.J. (1977). Hydrolysis of Cu (II). *Limnol. Oceanogr.* **22**: 742 - 745.
- World Resources 1990-91. A guide to the global environmental. Oxford university press (1990).
- Xue, H.; Sigg, L. (1993). Free cupric ion concentration and Cu (II) speciation in a eutrophic lake. *Limnol. Oceanogr.* **38**: 1200 - 1213.
- Yeoman, S.; Lester, J. N.; Perry, R. (1993). Phosphorus removal and its influence on metal speciation during wastewater treatment. *Wat. Res.* **27**: 389 - 395.