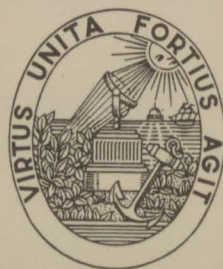


UNIVERSIDADE DO PORTO
FACULDADE DE ENGENHARIA

**ADSORÇÃO DE METAIS PESADOS NAS PARTÍCULAS EM SUSPENSÃO NAS
ÁGUAS NATURAIS
INFLUÊNCIA DAS CARACTERÍSTICAS FÍSICO-QUÍMICAS DAS SUPERFÍCIES**

Maria Cristina Ribeiro Vieira

Outubro de 2000



628(043)/VIE_m/ADS

UNIVERSIDADE DO PORTO	
Faculdade de Engenharia	
BIBLIOTECA <i>M</i>	
N.º	<u>64481</u>
CDU	<u>628(043)</u>
Data	<u>31</u> / <u>7</u> / <u>2002</u>

AGRADECIMENTOS

Começo por agradecer aos meus orientadores, ao Drº Rui Boaventura pelos seus conselhos e contributos, à Drª Cidália Botelho um agradecimento muito especial pela sua disponibilidade e estímulo prestado na realização do trabalho.

Quero agradecer a boa vontade das Engª Alberta Macedo e Engª Manuela Carneiro pela colaboração prestada nos trabalhos laboratoriais.

À Universidade do Minho (Departamento de Engª Biológica) pela disponibilidade do laboratório.

À minha colega Carla pela ajuda na determinação do carbono orgânico.

Resumo

Com este trabalho pretende-se relacionar as características físico químicas de partículas em suspensão num rio com a capacidade das respectivas superfícies fixarem metais pesados dissolvidos na água.

Os resultados apresentados referem-se a uma campanha de amostragem efectuada em três pontos do rio Este (afluente do Ave) em 11/10/99. Utilizaram-se ainda diferentes amostras de matéria em suspensão obtidas em campanhas anteriores e parcialmente caracterizadas.

Fez-se uma caracterização química das partículas e determinou-se a concentração de metais totais na fase sólida e aquosa.

A caracterização física consistiu na análise granulométrica, determinação da área superficial por um método seco e um método húmido e determinação da concentração total de sítios activos e características ácido base das superfícies.

Da caracterização química conclui-se haver uma maior diferença na composição das partículas nas diferentes estações de amostragem em períodos secos, verificando-se uma maior concentração de carbono orgânico em Braga associada a um menor conteúdo de minerais.

Do estudo das áreas específicas, conclui-se que a área superficial determinada pelo método de adsorção de azul de metileno é bastante superior à obtida pelo método BET, parecendo ser a primeira a que melhor caracteriza a superfície reactiva das partículas.

Relativamente à análise granulométrica verifica-se que as partículas de menor diâmetro estão em maior número, embora representem uma pequena percentagem do volume total.

A concentração de sítios activos é maior nos locais de amostragens onde é menor o efeito de poluição, o que sugere uma maior capacidade para a adsorção de metais em partículas biológicas naturais.

Abstract

The object of this work is to relate the physical chemical characteristics of the suspended particles in a river to the capacity their surfaces have to fix the dissolved heavy metals.

The presented results are related to three sampling sites of river Este (tributary stream of river Ave) on 11. October.1999. Other samples of suspended particles in formely taken and partially particularized were studied.

The particles were chemically caharacterized and the total metal concentration was calculated in solution and in particles.

For the physical particularization it was determinated: -the size distribution of soil particles; -the surface area using nitrogen-gas adsorption and methylene blue adsrption from solution; -total concentration of active sites and acid-base characteristics of surfaces.

The results of chemical characterization show that the difference of the particles composition in the various sampling sites is bigger in dry periods of time and that in Braga it was found a more important concentration of organic carbon associated to a smaller mineral concentration.

Studies of the specific areas give evidence that surface area calculated by methylene blue adsorption method is considerably larger than by BET method.

The surface area calculated by methylene blue method is the one which characterizer better the particles reactive surface.

The size distribution of soil particles show that particles having smaller diameter are more numerous, though they represent only a small percentage of the total volume.

The concentration of active sites is higher at the less solluted sampling sites, what suggest that natural biologic particles have greater capacity for metal adsorption.

RÉSUMÉ

Avec ce travail on prétend établir un rapport des caractéristiques physico-chimiques des particules en suspension dans une rivière avec la capacité que leurs surfaces ont de fixer les métaux lourds en solution.

On a prélevé trois échantillons de différents points de la rivière Este (affluent de l'Ave) le 11.10.99, et on a utilisé d'autres échantillons de matières en suspension obtenus antérieurement et partiellement caractérisées.

Une caractérisation chimique des particules a été réalisée pour déterminer la concentration de métaux totaux en phase solide et en solution.

Pour la caractérisation physique on a réalisé :- l'analyse granulométrique ; - la détermination de l'aire superficielle suivant une méthode sèche et une méthode humide ; - détermination de la concentration totale de places actives et caractérisation acide-base des surfaces.

La caractérisation chimique nous mène à la conclusion qui il y a une plus grande différence entre la composition des particules quand le prélèvement a lieu aux saisons sèches, ayant été vérifiée à Braga une plus importante concentration de carbone organique, associée à une plus réduite teneur en minéraux.

De l'étude des aires spécifiques il ressort que l'aire superficielle déterminée par la méthode d'adsorption du bleu méthylène est assez supérieure à celle obtenue par la méthode BET, la première des deux semblant être celle qui caractérise le mieux la surface réactive des particules.

En ce qui concerne l'analyse granulométrique, on constate que les particules de diamètre plus réduit sont plus nombreuses, quoiqu'elles ne représentent qu'un pourcentage réduit du volume total.

La concentration de places actives est plus importante dans les locaux où l'effet de la pollution se sent moins, ce qui suggère une plus grande capacité pour l'adsorption de métaux en particules biologiques naturelles.

Índice

Agradecimentos	i
Resumo	ii
Abstract	iv
Résumé	v
Índice	vi
Glossário	viii

1 Introdução

1.1 Auto-depuração dos meios hídricos	1
1.2 Especificação de espécies metálicas em águas naturais	3
1.3 Metais traço	5
1.4 Regulação dos elementos traço pela interface sólido-líquido em águas superficiais	6
1.5 Toxicidade dos metais	8
1.6 Caracterização físico química das partículas e adsorção	9
1.7 Objectivos do trabalho	13

2 Teoria

2.1 Distribuição granulométrica	14
2.2 Superfície específica	14
2.2.1 Método BET	15
2.2.2 Azul de Metileno	18
2.3 Avaliação da capacidade complexométrica total	20

3 Descrição do sistema aquático

Caracterização do sistema em estudo	26
-------------------------------------	----

4 Material e métodos

4.1 Amostragem	31
4.2 Caracterização geral	32
4.2.1 Medições no local	32
4.2.2 Determinações nas soluções	32
4.2.3 Determinações na matéria particulada	33
4.3 Avaliação das características das superfícies	36
4.3.1 Análise granulométrica	36
4.3.2 Determinação da superfície específica	40
4.3.2.1 Método BET	40

4.3.2.2 Método de adsorção de azul de metileno	42
4.3.3 Concentração total de locais activos e características ácido base das superfícies	43
5 Resultados e discussão	
5.1 Caracterização geral	44
5.1.1 Determinações no local	44
5.1.2 Substâncias dissolvidas	45
5.1.3 Matéria particulada	47
5.1.4 Distribuição dos metais pesados entre a fase particulada e a solução	50
5.2 Caracterização física	53
5.2.1 Avaliação da superfície específica	53
5.2.1.1 Método BET	54
5.2.1.2 Método de adsorção de azul de metileno	55
5.2.2 Análise Granulométrica	61
5.2.3 Total de locais activos e características ácido base das superfícies	66
5.3 Caracterização química / capacidade de adsorção	72
5.4 Caracterização física / capacidade de adsorção	75
6 Conclusões	78
7 Sugestões para trabalho futuro	80
8 Bibliografia	81
Anexo A	88
Anexo B	91

GLOSSÁRIO

A	área específica da superfície das partículas
Am	área por molécula
As a.m.	área superficial obtida pela adsorção de azul de metileno
As BET	área superficial obtida pelo método BET
A _{sm}	área da secção recta da molécula do gás adsorvido
B	constante de Langmuir
b	ordenada na origem
c	capacitância da dupla camada eléctrica
C	constante de BET
Ca, Cb	concentração do ácido e base fortes usados como titulante
Ce	concentração de equilíbrio de soluto na solução
C _f	concentração final de azul de metileno
C _H	capacidade total das soluções para o protão
C _i	concentração inicial de azul de metileno
CID	carbono inorgânico dissolvido
COD	concentração de carbono orgânico dissolvido
Cond.	Condutividade eléctrica
COP	concentração de carbono orgânico nas partículas
Cp	concentração total de metal nas partículas
Cs	concentração total de metal na solução
d(x%<)	x%, em volume, de partículas com diâmetro inferior a
Ep	potencial do pico
F	constante de Faraday
K ₁ , K ₂	constantes de acidez aparente

K _d	constante de distribuição do metal entre a fase particulada e a solução
K ^{int}	constante de acidez intrínseca
K _w	constante de autoprotólise da água
m	declive
M(AM)	massa molecular do azul de metileno
N	número de moléculas adsorvidas
N _m	número de moléculas adsorvidas na monocamada
OD	oxigénio dissolvido
P	pressão de gás
pH _{pzc}	valor de pH ao qual a carga do polielectrólito é nula
P _o	pressão de saturação de gás à temperatura de operação
Q	máximo de adsorvato por unidade de massa de adsorvente
q	massa de soluto adsorvido por unidade de massa de adsorvente
Q _L	carga eléctrica total do ligando
R	constante universal dos gases
R _H	ordenada para a representação de Hofstee
S	abscissa para a representação de Hofstee
SS	concentração de sólidos suspensos (>0,45µm) no rio
St	superfície total do sólido
T	temperatura absoluta
Temp.	temperatura
V _A	Volume de moléculas adsorvidas
va,vb	volume de ácido e base fortes, respectivamente, consumidos na titulação potenciométrica das soluções
ve	volume de titulante consumido até ao ponto de equivalência na titulação potenciométrica das soluções
V _M	Volume de moléculas adsorvidas na monocamada
vo	volume inicial de amostra
w	massa do sólido

w'	constante conformacional para os ligandos dissolvidos
$W_{1/2}$	largura do pico voltamétrico a meia altura
ϕ	diferença de potencial entre um sítio activo da superfície e a solução
$\{$	concentrações de equilíbrio em moles por unidade de massa

1 INTRODUÇÃO

1.1 Auto-depuração dos meios hídrico

A acumulação de poluentes não biodegradáveis e o excesso de poluição orgânica colocam actualmente em risco a sobrevivência de muitos rios, lagos e mesmo mares interiores. Pese embora esta realidade, há que ter em conta que todos os meios hídricos estão sujeitos ao processo de auto-depuração que consiste na capacidade de eliminar ou reduzir as concentrações de determinadas espécies poluentes. Este processo, particularmente importante na degradação de matéria orgânica e na diluição de poluentes tóxicos, tem a vantagem de permitir aos meios hídricos recuperar de situações adversas.

A matéria em suspensão nas águas naturais é o principal agente no processo de auto-depuração. A coagulação e posterior sedimentação fazem com que uma grande parte de matéria orgânica dissolvida seja arrastada para os sedimentos. Neste processo, os metais pesados dissolvidos também podem ser eliminados porque adsorvem facilmente na superfície da matéria particulada.

A fase dispersa em águas naturais consiste predominantemente em colóides inorgânicos (argilas, óxidos, hidróxidos, carbonatos metálicos) e colóides orgânicos.

Os colóides, tipicamente definidos como sendo partículas com dimensões inferiores a 1 μm , são importantes nas fases de concentração, transporte e redistribuição dos elementos traço nos sistemas aquáticos, na medida em que

são capazes de adsorver grandes quantidades desses elementos, em particular, metais. São eles que permitem estabelecer uma continuação entre os constituintes presentes na matéria em suspensão e dissolvidos, tornando-se difícil definir a matéria presente na fase sólida e na fase aquosa (Horowitz et al, 1996).

A adsorção na interface sólido-líquido é a base da maioria dos processos químicos à superfície. Na medida em que, através de diversos mecanismos, interfere na auto-depuração:

1. influencia a distribuição das substâncias entre a fase aquosa e as partículas;
2. afecta as propriedades electrostáticas das partículas em suspensão e colóides;
3. influencia a reactividade superficial.

No que diz respeito à distribuição das substâncias entre a fase aquosa e as partículas há que ter em consideração que a afinidade dos solutos para as superfícies das partículas inorgânicas em suspensão e biota, nos oceanos e rios, regula o seu tempo de residência, a sua concentração residual e o seu destino final. Verifica-se, assim, que a adsorção tem grande efeito na especiação dos constituintes aquáticos.

Relativamente às propriedades electrostáticas verifica-se que a adsorção influencia a sua tendência para a agregação (coagulação, filtração e sedimentação). Quanto à reactividade superficial verifica-se que a velocidade dos processos de precipitação, dissolução de minerais, catálise, fotocatalise e processos redox é criticamente dependente das propriedades das superfícies, isto é, das espécies superficiais e sua identidade estrutural.

A grande complexidade das partículas em suspensão e sedimentos leva a que muito do trabalho realizado no estudo da adsorção pelas superfícies de

partículas presentes nos sistemas naturais recorra a modelos com características bem definidas como argilas, Al_2O_3 , FeOOH e MnO_2 . Müller e Sigg (1991) estudaram a adsorção do chumbo na superfície de goetite, Ochs (1991) utilizou alumina para estudar a adsorção de matéria húmica. Estes materiais também estão presentes nas partículas em suspensão e o seu estudo é importante para compreender os mecanismos envolvidos na adsorção de metais e ligandos orgânicos (Hart, 1982).

1.2 Especificação de espécies metálicas em águas naturais

O conhecimento da concentração total de metal é insuficiente para interpretar a sua reactividade nos processos biológicos e ambientais. O estudo de especificação dos metais é importante para determinar a sua disponibilidade e toxicidade e para tal recorre-se a modelos biológicos e não biológicos.

Em águas naturais, só uma pequena porção de metal dissolvido está presente sob forma de ião livre, estando o restante complexado com uma grande variedade de ligandos orgânicos e inorgânicos, que influenciam a biodisponibilidade, toxicidade e mobilidade do metal.

Os metais podem estar presentes nas seguintes formas:

- ião livre hidratado;
- complexo inorgânico dissolvido;

-
- complexo orgânico dissolvido;
 - espécie metálica na forma de colóide disperso;
 - metal adsorvido nos colóides ou matéria em suspensão.

Os complexos inorgânicos dissolvidos nas águas naturais são normalmente complexos de cloretos, carbonatos, sulfatos, óxidos e hidróxidos. Para além dos complexos inorgânicos, as águas naturais contêm matéria orgânica de origem biológica e antropogénica que pode ter propriedades complexantes. Cerca de 50% do chumbo dissolvido e 90% do cobre e do zinco dissolvido estão normalmente complexados com ligandos orgânicos naturais nas águas do mar (Stumm e Morgan, 1996).

Os compostos orgânicos resultantes da vida dos organismos ou da sua decomposição, podem ser classificados em duas categorias:

- compostos com uma estrutura bem caracterizada e baixo peso molecular (aminoácidos e monossacarídeos);
- compostos orgânicos que não podem ser isolados mas podem ser separados em diferentes fracções com propriedades ou com dimensões semelhantes.

Estes últimos compreendem pequenos compostos (ácidos fúlvicos e peptídeos) e compostos com elevado peso molecular (ácidos húmicos, polissacarídeos, lípidos e proteínas).

Em sistemas aquáticos com um elevado conteúdo de substâncias orgânicas, a matéria húmica representa 70 a 90% do carbono orgânico dissolvido, tendo um papel dominante na distribuição dos iões metálicos (Stumm e Morgan, 1996).

Os processos de floculação e sedimentação de partículas, bem como o da sua incorporação nos sedimentos podem ocorrer devido ao aumento da força iônica do meio hídrico. Este aumento provoca a diminuição da carga das partículas que, conjuntamente com a presença de matéria húmica, favorece a agregação.

1.3 Metais Traço

A concentração de metais traço nas águas é influenciada por processos de erosão de materiais sólidos e leitos rochosos e pela precipitação atmosférica. Estes factores de influência têm sido significativamente alterados pela espécie humana, o que determina que o fluxo e distribuição dos metais traço nas águas naturais tenha vindo a aumentar. Com efeito, a atmosfera começa a ser um meio de transporte importante de metais traço para os sistemas aquáticos. Verifica-se que mais de 70% do chumbo e vanádio presentes nos ecossistemas aquáticos são devidos à precipitação atmosférica. A estes números acrescenta-se cerca de 30% de mercúrio e 20% de cádmio (Stumm e Morgan, 1996).

Para além dos factores referidos acima, as águas residuais domésticas e industriais contribuem também para a contaminação da águas naturais por metais pesados.

1.4 Regulação dos elementos traço pela interface sólido-líquido em águas superficiais

A mobilidade e o destino dos metais são regulados pela sua distribuição entre o solo e as soluções. A existência de um metal traço na fase sólida é o resultado de muitas reacções das quais a adsorção é a mais importante. A interacção dos iões metálicos com as partículas naturais do solo envolve múltiplos mecanismos uma vez que várias espécies de elemento podem existir devido à complexidade dos ligandos orgânicos e inorgânicos. Todas as espécies, incluindo o ião livre, podem ser sujeitos a uma troca iónica, adsorção, precipitação ou complexação superficial. Muito do trabalho relativo à adsorção de metais por superfícies em sistemas de águas naturais envolve o uso de modelos definidos para argilas, óxidos de alumínio, óxidos de ferro e óxidos de magnésio. Para se desenvolver e entender o estudo dos mecanismos de adsorção dos metais é necessário o conhecimento das interacções dos metais com estas substâncias presentes no solo (Lee et al, 1998).

Abstraindo da complexidade dos sistemas reais, há uma propriedade comum nas partículas naturais: as suas superfícies contêm grupos que interagem com H^+ , HO^- , iões metálicos e, se tiverem sítios, com ácidos de Lewis ($\equiv Al$ e $\equiv Fe$). Estes últimos são disponíveis para ligandos. Os ligandos, à superfície, podem captar protões e iões metálicos.

Windom et al (1991) determinaram que cerca de 62%, 40%, 90% e 80% de Cd, Cu, Pb, e Zn, respectivamente, está presente na fase sólida no rio Coast U.S. Martin e Whitfield (1983) chegaram a conclusões semelhantes.

A grande proporção de iões metálicos nas partículas é característica dos grandes rios, com turvação elevada. Nestas circunstâncias, são muitas vezes pouco poluídos. Contrariamente, nos pequenos rios, com poluição metálica de origem antropogénica e baixa turvação, uma fracção significativa de iões metálicos está presente na fase dissolvida.

É necessário compreender os factores mais importantes que influenciam a remoção de iões metálicos pelas partículas e regulam a sua concentração, especialmente os processos e propriedades que afectam a distribuição de iões metálicos entre a fase dissolvida e a fase sólida (Sigg, 1991).

As partículas orgânicas em suspensão, especialmente as partículas orgânicas biogénicas, têm um papel dominante na captação de metais pesados e na sua transferência para os sedimentos, ou seja, regulam a concentração de metais dissolvidos nas águas naturais.

A distribuição dos metais pesados entre as partículas e a água é influenciada pela afinidade do metal para a superfície da partícula e a especiação química do metal na solução.

O aumento da concentração na coluna de água afecta o biota. Se os iões estiverem presentes em grandes concentrações, afectam negativamente o fitoplankton. Por sua vez, por captarem e adsorverem os iões metálicos, as partículas em suspensão tendem a reduzir a sua concentração residual.

1.5 Toxicidade dos metais

Para além dos elementos maioritários (C, N, O, H, S, P), os organismos requerem para o seu crescimento e vida um número de diferentes elementos em concentrações reduzidas. Se a concentração for inferior à requerida, poderá ocorrer uma limitação ao crescimento dos organismos aquáticos. Por outro lado, se a concentração for excessiva, poderão ocorrer efeitos tóxicos.

Os elementos não essenciais não são benéficos para os organismos, verificando-se que os efeitos tóxicos aumentam com a sua concentração. Tanto as concentrações requeridas para os elementos metálicos essenciais como as concentrações a partir das quais esses elementos metálicos se tornam tóxicos dependem dos metais e dos organismos. É de referir que vários organismos são capazes de se adaptarem a condições naturais adversas.

Através das diferentes entradas em águas naturais, a mobilização antropogénica foi rapidamente alterando as condições naturais, provocando efeitos adversos. Os metais pesados constituem a principal causa desses efeitos adversos. Entre as fontes de metais pesados destacam-se as escórias provenientes da fundição e produção de metais, os banhos esgotados e as águas de lavagem de operações de recobrimento metálico de superfícies, os resíduos de metais e alguns compostos usados em tintas, plásticos, baterias e curtumes.

Os efeitos tóxicos dos iões metálicos estão relacionados com as suas propriedades químicas de coordenação, através de mecanismos que incluem a adaptação dos metais a compostos celulares, como enzimas e proteínas. No geral, iões metálicos do tipo B são mais tóxicos que os elementos de transição (tipos A e B) e iões do tipo A (Stumm e Morgan, 1981). Este facto deve-se à

grande afinidade dos iões do tipo B para grupos -S e -N. Por exemplo, a grande afinidade do Hg para ligandos S pode explicar a sua grande toxicidade, pelo facto de o Hg poder interagir com os grupos -SH e -S-S- das proteínas.

Os mecanismos de toxicidade de iões metálicos podem incluir a troca de um elemento essencial por um ião não essencial com propriedades químicas semelhantes. Esta troca provoca um bloqueamento dos grupos funcionais da biomolécula e a modificação da actividade de conformação da biomolécula por complexação de iões metálicos.

A grande variedade de espécies químicas de iões metálicos nas águas determina a importância de se conhecer o efeito que nelas têm, por exemplo nas diferentes espécies de algas. Estes seres vivos através da sua membrana estão em contacto directo com o meio aquático. Inúmeras experiências provam que as algas são responsáveis por trocas de actividade de iões metálicos (Sigg, 1987). Tal facto não está contudo directamente relacionado com a concentração total do metal.

1.6 Caracterização físico química das partículas e adsorção

A matéria em suspensão tem um papel importante na especiação de metais traço. É necessário caracterizar a matéria para relacionar as suas características físico químicas com a capacidade de adsorção.

É evidente que um baixo teor de metais traço em solução indicia que a especiação é dominada por colóides e partículas. A afinidade dos colóides/partículas para fixarem metais depende do pH, do tipo e concentração da matéria em suspensão e do tempo de reacção.

A afinidade da matéria em suspensão para adsorver espécies dissolvidas é, em parte, dependente da área superficial por unidade de massa das partículas. Para uma dada morfologia, a área superficial aumenta se o tamanho diminui, resultando daí um aumento de densidade de sítios activos por unidade de massa. Contudo, a relação entre o tamanho e a área superficial pode não ser simples quando se trata de matérias em suspensão naturais, devido à sua complexa morfologia.

Lead et al (1999) estudaram a relação de dependência da capacidade complexométrica com o pH e o tamanho das partículas. Para isso, dividiram as partículas em suspensão recolhidas do rio Mersey em três fracções de granulometrias: 0,05-0,5 μ m; 0,5-1,0 μ m e >1,0 μ m. Depois realizaram titulações ácido-base que indicaram uma diferença significativa na afinidade para o protão. Concluíram que a fracção de menor tamanho possui uma afinidade para o protão superior e as partículas de maior tamanho menor capacidade complexométrica. Os estudos experimentais de adsorção de Cd e Cu indicam que o metal adsorvido por unidade de massa varia pouco nas três fracções, embora o Cd tenha sido mais adsorvido nas partículas de menor tamanho. Concluíram ainda que o metal adsorvido é substancialmente dependente da concentração de partículas e do pH do meio.

Perret et al (1993), em estudos realizados em suspensões de um rio, concluíram que as partículas menores que 0,2 μ m contribuem pouco (<2%) para o volume e massa total de partículas. No entanto, têm um papel dominante na área

superficial activa para a adsorção de poluentes. Embora as partículas maiores contribuam mais para a massa total, as partículas menores figuram em maior número.

Todavia, o estudo da granulometria por si só não permite tirar conclusões pois a composição da matéria em suspensão geralmente varia com o seu tamanho (Buffle e Van Leeuwen, 1992 ; Taylor et al, 1992), o que possivelmente também afecta a capacidade complexométrica.

Relativamente à determinação da área superficial das partículas, têm sido feitos vários estudos da aplicação de diferentes métodos, que incluem métodos de adsorção por via seca (BET) e por via húmida.

A adsorção por via húmida é um processo simples que não envolve conhecimentos prévios do tamanho das partículas ou da sua forma. O equipamento requerido é mínimo e os valores de área superficial obtidos representam melhor a área disponível em solução que os valores obtidos por via seca.

Segundo este processo, para se obter uma medida correcta da área superficial, é necessário assegurar que:

1. se tenha atingido o equilíbrio termodinâmico entre o adsorvente e as espécies dissolvidas;
2. o corante a utilizar esteja presente na forma molecular simples e não agregado;
3. o corante forme uma monocamada;
4. o local onde o corante vai adsorver esteja limpo e bem definido (Barker e Linge, 1981)

Um dos processos de determinação por via húmida é o da adsorção do azul de metileno que é principalmente um processo de troca de catiões e só passa a adsorção física quando acaba a capacidade de troca catiónica (Das e Chatterjee, 1993).

Os estudos da composição química na adsorção de partícula revelam a grande importância da matéria orgânica no processo de fixação de metais. Lee et al (1998) concluíram que a adsorção aumenta com a concentração de matéria orgânica e é praticamente independente da concentração dos óxidos metálicos (óxidos de ferro, alumínio e manganês).

Em estudos realizados em água de um lago natural, Acterberg et al (1997) concluíram também que o aumento do número de ligandos com afinidade para de cobre está associado ao aumento da concentração de carbono orgânico, sugerindo que a matéria orgânica está envolvida na complexação do cobre.

A complexidade das partículas naturais usadas nestes estudos dificulta a interpretação, uma vez que a adsorção não é o único fenómeno em jogo. Com efeito a adsorção pode estar relacionada com outros factores tais como: a competição entre os diferentes metais e o protão para as superfícies, a precipitação dos metais traço a pH elevado, a dissolução de ferro e manganês a pH baixo e a precipitação de óxidos de ferro e de óxidos de manganês a pH elevado (Dzombak et al ,1990).

Devido à grande diversidade de compostos presentes na matéria em suspensão, as superfícies não têm o mesmo potencial para adsorver iões ou moléculas orgânicas ou para catalisar reacções. Esse potencial depende quer da densidade de sítios funcionais à superfície quer das suas características.

A troca entre as fases dissolvidas e sólidas tem sido estudada durante as últimas décadas usando-se partículas artificiais com propriedades bem definidas. No entanto, é necessário compreender melhor a reactividade das partículas naturais. Para tal, é importante que se proceda à caracterização das partículas.

1.7 Objectivos do trabalho

Este trabalho tem como objectivo a caracterização físico química das partículas em suspensão e o estudo da sua relação com a capacidade de adsorção de metais pesados.

As partículas são provenientes de três locais diferentes do rio Este e foram obtidas numa campanha de amostragem realizada em 11.10.99. Foram ainda utilizadas partículas recolhidas em campanhas anteriores nos mesmos pontos do rio.

Especificamente, com este trabalho, pretende-se:

- (i) Caracterizar quimicamente as partículas e determinar as concentrações de alguns metais pesados nas fases sólida (partículas) e aquosa (água do rio);
- (ii) Determinar a área superficial das partículas por adsorção de azoto (método BET) e por adsorção de azul de metileno;
- (iii) Medir a concentração total de sítios activos nas superfícies e relacionar os resultados obtidos com as características das partículas.

2 TEORIA

2.1 Distribuição Granulométrica

O tamanho das partículas em suspensão é importante na determinação e especiação dos metais traço. A afinidade das partículas em suspensão para adsorver as espécies dissolvidas depende da sua área superficial por unidade de massa (Dzombak et al, 1990).

Um dos propósitos deste trabalho é investigar a relação entre a capacidade das superfícies para adsorver metais e o tamanho das partículas.

O tamanho das partículas pode ser determinado por espectrometria de difracção laser.

2.2 Superfície específica

A área superficial específica é um parâmetro básico para compreender os processos de interface sólido-líquido (Garnier et al, 1991) e pode ser determinada por dois métodos diferentes: método BET e método do azul de metileno.

A determinação da superfície específica foi realizada usando um método de adsorção por via seca (método BET) e outro por via húmida (azul de metileno).

2.2.1 Método BET

O método BET - Brunauer- Emmett- Teller, 1938 - é o processo mais utilizado e mede a adsorção isotérmica do N₂ baseada na equação BET.

Quando um fluxo da mistura N₂+He passa sobre as partículas a temperatura próxima do ponto de ebulição do N₂, uma camada monomolecular de N₂ é adsorvida na superfície das partículas. O volume de N₂ adsorvido dá informação quanto à área superficial onde a adsorção teve lugar.

A equação BET na sua forma final é

$$\frac{1}{N(P_o/P - 1)} = \frac{1}{NmC} + \frac{C-1}{NmC} \left(\frac{P}{P_o} \right) \quad (2.1)$$

onde:

N = número de moléculas adsorvidas

N_m = número de moléculas adsorvidas na monocamada

P = pressão de gás

P_0 = pressão de saturação de gás à temperatura de operação

C = constante de BET

Substituindo o número de moléculas adsorvidas pelo respectivo volume resulta a equação:

$$\frac{1}{V_A(P_0/P - 1)} = \frac{1}{V_M C} + \frac{C-1}{V_M C} \left(\frac{P}{P_0} \right) \quad (2.2)$$

em que:

V_A = volume de moléculas adsorvidas

V_M = volume de moléculas adsorvidas na monocamada

A representação do primeiro membro desta equação em função de P/P_0 origina normalmente uma recta para valores de P/P_0 compreendidos entre 0,05 e 0,35.

A partir desta recta pode calcular-se o declive (m) e a ordenada na origem (b), sendo:

$$\text{declive} = m = \frac{C-1}{V_M C} \quad (2.3)$$

e

$$\text{ordenada na origem} = b = \frac{1}{V_M C} \quad (2.4)$$

Rearranjando as equações anteriores obtém-se

$$V_M = \frac{1}{m + b} \quad (2.5)$$

e

$$C = \frac{m}{b} + 1 \quad (2.6)$$

A superfície total do sólido, St , é dada por

$$St = 2,70 \times 10^{19} V_M A_{sm} \quad (2.7)$$

sendo A_{sm} a área da secção recta da molécula do gás adsorvido.

A partir desta equação calcula-se a superfície específica do sólido, S_w , isto é, a superfície por unidade de massa (S_t/w , sendo w a massa do sólido).

2.2.2 Azul de Metileno

Para sólidos porosos a área superficial é superior à sua área geométrica.

A adsorção do azul de metileno por via húmida é frequentemente usada na determinação da área total em substituição do método BET.

O azul de metileno adsorve na partícula segundo uma isotérmica de Langmuir.

A expressão de linearização da isotérmica de Langmuir é a seguinte:

$$\frac{1}{q} = \frac{1}{Q} + \frac{1}{BQ} \times \frac{1}{C_e} \quad (2.8)$$

q - quantidade de soluto adsorvido por unidade de massa

C_e - concentração de equilíbrio de soluto na solução

Q - máximo de adsorvato por unidade de massa de adsorvente

B - constante de Langmuir

A área superficial das partículas, AS, foi calculada usando a seguinte expressão:

$$AS = Q \times \frac{6.02 \times 10^{23}}{M(AM)} \times Am \quad (2.9)$$

em que:

M(AM) - massa molecular do azul de metileno (319 g/mole)

Am - área por molécula ($130 \text{ \AA}^2$)

Relativamente à área da molécula de azul de metileno são usados diferentes valores por vários autores.

A figura 1 mostra a estrutura do catião de azul de metileno.

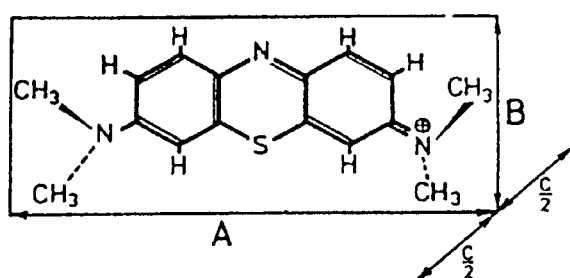


Figura 1 - Estrutura do catião de azul de metileno. Dimensões: A=16,0 Å, B=8,4 Å, C=4,7 Å (Barker et al, 1980).

White e Cowan (1960) assumiram que a área molecular do azul de metileno na adsorção é de 25 A^2 . Por outro lado, Kipling and Wilson (1960) admitem que no mínimo a área de azul de metileno disponível para adsorção é de $39,5 \text{ A}^2$. Das e Chaterfee (1993) usaram também um valor de $39,5 \text{ A}^2$.

Barker e Linge (1980) usaram um valor superior. Como mostra a figura 4 o azul de metileno pode ser adsorvido segundo três planos diferentes, planos AB, AC e BC e as áreas das diferentes orientações são respectivamente 135, 75 e 40 A^2 .

Por comparação dos valores obtidos para a área superficial pelo método de BET e pelo método de azul de metileno em ensaios realizados em amostras não porosas, conclui-se (Barker e Linge, 1980) que a área da molécula para a adsorção é mais próxima de 135 A^2 o que demonstra que a adsorção se dá preferencialmente segundo um plano AB.

Tewari et al. (1994) usaram um valor de área molecular de 130 A^2 o que corresponde à área da molécula segundo um plano AB.

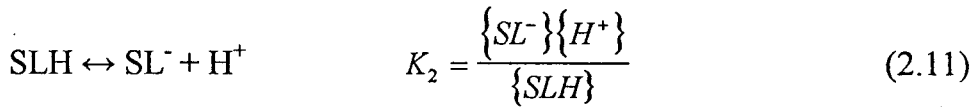
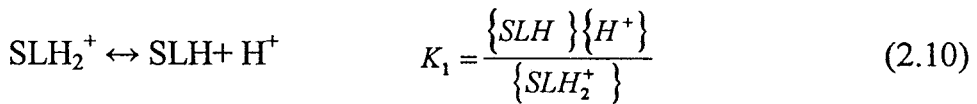
O valor escolhido para os cálculos realizados neste trabalho foi também de 130 A^2 .

2.3 Avaliação da capacidade complexométrica total

O papel das partículas no transporte de íons depende da respectiva afinidade para captar o metal e do número de sítios disponíveis para a fixação.

A capacidade total para adsorver o metal pode ser calculada a partir de uma titulação ácido-base assumindo que metal e protão têm a mesma afinidade para os sítios activos da superfície.

A protonação/desprotonação dos grupos superficiais pode ser descrita pelas seguintes reacções.



em que S representa a superfície e LH o centro activo.

As constantes de acidez K_1 e K_2 são constantes aparentes porque a (des)protonação produz uma carga na molécula, Q_L , que afecta a acidez dos grupos SLH.

$$K_i = K_i^{\text{int}} \exp\left(\frac{F\phi_i}{RT}\right) = \frac{\{\text{SLH}_{(2-i)}\}\{\text{H}\}}{\{\text{SLH}_{(3-i)}\}} \quad i=1,2 \quad (2.12)$$

onde K_i^{int} é a constante de acidez intrínseca, F a constante de Faraday, ϕ diferença de potencial entre um sítio activo da superfície e a solução, R a constante universal dos gases e T a temperatura.

Se, no caso das moléculas adsorvidas, se tiver em conta os aspectos conformacionais será:

$$\phi = 2\omega' Q_L \quad (2.13)$$

onde w' é uma constante que depende da conformação da molécula adsorvida. A repulsão electrostática dos sítios aumenta com Q_L , podendo produzir alterações na conformação da molécula e, deste modo, uma variação no valor de w' durante a titulação ácido-base.

As alterações conformacionais das moléculas adsorvidas são menores do que em solução.

A equação 2.12 aplica-se na situação em que todos os grupos possuem o mesmo ϕ médio.

A carga de superfície pode ser calculada por:

$$Q_L = \{SLH_2^+\} - \{SL^-\} \quad (2.14)$$

onde $\{ \}$ é a concentração à superfície do sólido em mol/kg.

A constante de acidez intrínseca pode ser calculada pela representação de pK_i em função de Q_L , e obtida por extrapolação para $Q_L=0$ mol/kg (Stumm et al, 1976):

$$pK_i = pK_i^{\text{int}} - p_i Q_L \quad (2.15)$$

A partir do parâmetro p_i (declive da regressão linear) pode-se calcular a capacitância da dupla camada eléctrica no modelo de capacitância constante:

$$c = -\frac{F^2}{2.3 p_i R T A} \quad (2.16)$$

sendo A a área superficial das partículas .

No caso de não serem desprezáveis os efeitos electrostáticos, K_1 e K_2 variam ao longo da titulação e, na ausência de efeitos conformacionais, K_1^{int} e K_2^{int} serão constantes. Caso contrário deverá haver uma distribuição de constantes de acidez intrínsecas.

O pH que corresponde à condição $\{SLH_2^+\}=\{SL^-\}$, condição de carga zero, pH_{pzc} é obtido por (Stumm e Morgan, 1970):

$$pH_{pzc} = \frac{1}{2} (pK_1^{\text{int}} + pK_2^{\text{int}}) \quad (2.17)$$

A concentração total de grupos ácidos e básicos em cada amostra, CH, foi determinada a partir do volume equivalente relativo a cada ramo da curva de titulação.

Para o cálculo do volume equivalente referente ao ramo ácido da curva de titulação, recorreu-se ao método de Gran (Gran, 1952):

$$va10^{pH} = (v_{ve} - va) / K_1 \quad (2.18)$$

em que: va = volume de ácido forte adicionado

v_{ve} = volume equivalente referente ao ramo ácido .

O volume equivalente é obtido por extrapolação da região linear da curva para o ponto $(0, va=ve)$.

O ramo básico da titulação corresponde a uma solução de ácido fraco titulado com base forte e o volume equivalente foi calculado pelo método Hofstee (Hofstee, 1960, Pehrsson et al., 1976). Devido ao facto de não haver nenhum ponto de inflexão visível neste ramo das curvas de titulação, conclui-se que a solução é uma mistura de ácidos fracos de diferentes constantes de acidez. Nesta situação o método proposto por Hofstee é mais adequado. A determinação do volume equivalente é feita com base na representação gráfica de :

$$R_H = vb\{H\} + \frac{vo + vb}{Cb}\{H\}^2 - \frac{vo + vb}{Cb}K_w \quad (2.19)$$

em função de :

$$S = \frac{v_o + vb}{Cb} \left(\{H\} - \frac{K_w}{\{H\}} \right) + vb \quad (2.20)$$

C_b e v_b são, respectivamente, a concentração e o volume da base forte adicionada e v_o o volume inicial de amostra. O volume equivalente referente ao ramo básico 2ve é determinado a partir de:

$$-^2ve + R_H K_2 + S = 0 \quad (2.21)$$

O volume equivalente é também obtido por extrapolação da região linear da curva para o ponto $(0, vb=ve)$.

A capacidade total para o protão foi então calculada somando as concentrações de grupos determinados para cada ramo da titulação:

$$CH = C1 + C2 = \frac{^1veCa}{v_o} + \frac{^2veCb}{v_o} \quad (2.22)$$

Ca e Cb são as concentrações dos titulantes.

3 DESCRIÇÃO DO SISTEMA AQUÁTICO

Caracterização do sistema em estudo

A bacia hidrográfica do Ave cobre uma área de cerca de 1390 km² e o seu curso principal - o rio Ave- corre desde a serra da Cabreira até Vila de Conde numa extensão de cerca de 93,5 km. Os afluentes mais importantes do ponto de vista da área de drenagem são, da foz para a nascente, o rio Este, o rio Pelhe, o rio Pele, o rio Vizela e o rio Selho.

A segunda sub-bacia em extensão é a do rio Este. Tem uma área de 246,4 km² e o comprimento do rio é cerca de 52 km. Com a excepção da zona de Braga onde se encontram instaladas unidades fabris da industria metalo-mecânica, o Este atravessa áreas predominantemente agrícolas.

Para apreciar a qualidade global da água do rio e proceder aos estudos previstos foram seleccionadas três estações de amostragem, no troço compreendido entre a descarga da maior parte dos efluentes líquidos (Braga) e a foz do rio:

Braga (B) - imediatamente a jusante das descargas de esgoto doméstico e das águas residuais industriais da área urbana de Braga.

Louro (L) - captação de água (neste momento desactivada) para abastecimento público da cidade de Vila Nova de Famalicão. A água é submetida a uma filtração em leito de areia, disposto ao longo do rio na zona de captação, antes da desinfeccção efectuada na estação de tratamento.

Foz (F) - cerca de 2 km a montante da confluência com o rio Ave, Touguinhó, Vila de Conde.

As colheitas foram efectuadas a partir das margens, a uma profundidade não inferior a cerca de 20 cm. A largura do rio, ao longo do troço estudado varia de cerca de 4 m em Braga até 10 m na Foz. A agitação é considerada perfeita nos locais de recolha das amostras, devido à existência próxima de açudes.

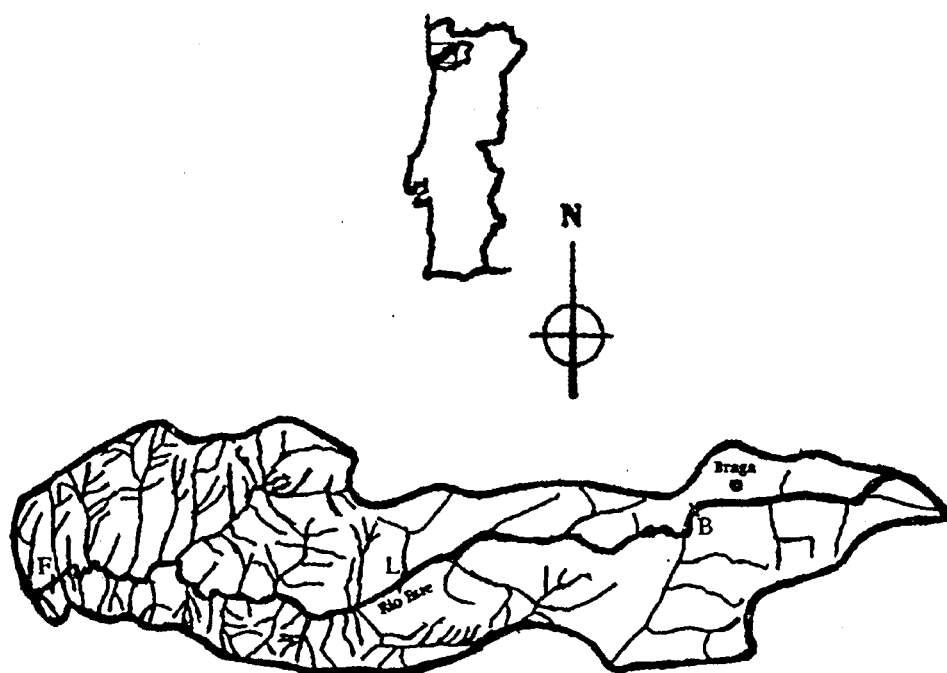


Figura 2 - Localização das estações de amostragem. B-Braga; L-Louro, F-Foz.

Aspectos geográficos

Em termos geológicos, a bacia do rio Este é predominantemente granítica (granitos hercínicos). Existem na bacia do Ave importantes reservas de caulino.

Na sub-bacia do Este contam-se cinco explorações de caulino e uma exploração de granito.

As condições morfológicas, líticas e hídricas da zona baixa da bacia do Este (concelhos de Vila Nova de Famalicão, Póvoa de Varzim e Vila de Conde) proporcionam solos com aptidão agrícola (solos da classe A, de acordo com as diferentes classes de capacidade de uso definidas pelo Serviço de Reconhecimento e Ordenamento Agrário - S.R.O.A.). A exploração agrícola é, na sua esmagadora maioria, caracterizada pela policultura e assenta na exploração tipo familiar de pequenas parcelas de terreno (Botelho, 1998).

Aspectos climáticos

A bacia do Ave localiza-se numa das zonas mais pluviosas do país, com uma precipitação média de 1800 mm. Na bacia existe uma rede pluviométrica constituída por 19 estações, das quais três se situam na sub-bacia do Este: Vilaça (41°31' Latitude N, 8°29' Longitude W), Viatodos (41°27' Latitude N, 8°34' Longitude W) e Escudeiros (41°29' Latitude N, 8°25' longitude W).

Fontes poluidoras

Poluentes domésticos

As águas residuais urbanas de Braga são uma das principais fontes de poluição do rio Este. No concelho, a estação de tratamento de águas residuais (ETAR) de Celeirós, apesar de projectada para tratamento de efluentes industriais (parque industrial de Celeirós), recebe também parte dos efluentes de origem doméstica das freguesias de Aveleda e Celeirós.

Poluentes industriais

Na bacia do rio Ave, a água funciona também como meio receptor directo de efluentes industriais. As unidades industriais com descarga para o rio Este são predominantemente dos sectores: têxteis (tinturarias), metalomecânicas, metalúrgicas e de revestimento metálico.

Qualidade da água

Na região Norte a caracterização das águas doces tem sido feita pelo Laboratório da Direcção Regional do Ambiente e Ordenamento do Território. Este laboratório também tem a seu cargo, desde 1989, uma rede de qualidade de águas de superfície em locais de captação de água para abastecimento público (Programa de Monitorização em Captações de Superfície, PMCS).

No rio Este existe uma estação de amostragem da Rede de Qualidade da Água, localizada na Ponte da Junqueira, a 1,2 km da Foz, e uma estação de amostragem do PCMS situada na captação do Louro.

Segundo as cartas de qualidade elaboradas para o PCMS em 1989 e 1991/1992, verificou-se que, em termos globais, a água proveniente da captação do Louro é sujeita a um tratamento inadequado (filtração + correcção de agressividade + desinfecção) como fonte de água doce para produção de água para consumo humano.

4 MATERIAL E MÉTODOS

4.1 Amostragem

Foram estudadas amostras de Inverno (921202), Verão (930712) e Outono (931027). Estas amostragens foram realizadas por Botelho (1998) e as partículas recolhidas e liofilizadas encontram-se parcialmente caracterizadas quimicamente.

Foi realizada uma nova amostragem em 99/10/11 (991011), sendo o processo de recolha das amostras realizado de acordo com as amostragens anteriores.

As amostras foram recolhidas manualmente a uma profundidade não inferior a cerca de 20 cm.

Em cada local colheu-se 1 litro em frasco de polietileno para análise de metais totais nas partículas e em solução; cerca de 50 litros em recipiente de polietileno para centrifugação, recuperação e liofilização das partículas. Todos os recipientes foram passados pela água do rio antes da colheita.

Os recipientes usados na armazenagem de amostras para análise dos metais estiveram previamente mergulhados, durante 24 horas, numa solução de HNO_3 1:5 tendo sido depois lavados com água desionizada e bidestilada.

A separação entre matéria particulada e em solução, com vista à determinação das concentrações totais de metais, foi obtida por filtração através de membrana filtrante (Whatman) de 0,45 μm algumas horas após a colheita. 500

ml de amostra filtrada foram acidificados (pH~2) para determinação da concentração de metais dissolvidos.

A matéria particulada para análise foi obtida por centrifugação em contínuo de cerca de 50 litros de água (centrífuga CEPA 7630-LE - velocidade de centrifugação 20 000 r.p.m.) e depois liofilizada.

4.2 Caracterização Geral

4.2.1 Medições no local

As determinações de pH, oxigénio dissolvido, temperatura e condutividade, foram efectuadas no local. Para as primeiras três usou-se um analisador multiparâmetro “HORIBA-Water Checker U-7” e para a condutividade, um condutímetro “WTW /LF-91”.

4.2.2 Determinações nas soluções

As amostras de água para análise de metais totais foram filtradas (0,45 µm) e acidificadas a pH~2 com HNO₃ (Riedel-deHaen, p.a., >65%). Os metais Fe, Mn, Zn, Cr, Al e Cu foram determinados por espectrofotometria de absorção atômica com chama (espectrofotómetro GBC 902). Para análise de Pb e Cd,

devido às baixas concentrações existentes, recorreu-se à voltametria de redissolução anódica diferencial com impulsos, usando o método de adição de padrão em amostras acidificadas (polarógrafo Metrohm E506 e posto polarográfico Metrohm 663VA).

Doseou-se o carbono orgânico dissolvido em amostra de água filtrada (0,45 μm), por conversão catalítica a CO_2 (900 $^{\circ}\text{C}$) e medição deste gás por espectrometria de infravermelho num aparelho DOHRMANN DC-190. Neste aparelho o teor de carbono orgânico é obtido por diferença entre o carbono total e o inorgânico, determinado após acidificação automática da amostra com H_3PO_4 e borbulhamento de oxigénio.

4.2.3 Determinações na matéria particulada

Para determinar as concentrações de metais totais na matéria particulada digeriram-se as partículas recolhidas na filtração (por membranas Whatman de 0,45 μm de porosidade) com HNO_3 concentrado (APHA et al, 1985). A análise foi feita segundo as técnicas usadas na análise das soluções.

A concentração de sílica nas partículas foi determinada por fusão das partículas num leito de carbonato de sódio a 1000 $^{\circ}\text{C}$. A sílica em solução foi determinada utilizando um método colorimétrico que tem como base a reacção entre a sílica e molibdato, seguindo o procedimento descrito em APHA et al, 1992. Na presença de um agente redutor, como o sulfito de sódio, a sílica cristaloidal reage com o ião molibdato para formar um complexo de cor azul.

A determinação é feita por espectrofotometria a um comprimento de onda de 815 nm (espectrofotômetro UV-VIS, PYE UNICAM-PU 8600).

Para determinar a concentração de alumínio digeriram-se as partículas com HNO_3 concentrado (1,5 mg de partículas / 5 ml de ácido), em vaso aberto com refluxo, e analisaram-se as soluções obtidas por absorção atômica a um comprimento de onda de 309,3 nm, utilizando uma chama de protóxido de azoto - acetileno. Usou-se um espectrofotômetro de absorção atômica GBC 902.

Mediu-se ainda as concentrações de Cd, Cu, Pb e Zn nas superfícies por voltametria de redissolução anódica. Prepararam-se 20 ml de suspensões com concentrações de cerca de 75 mg/l, adicionou-se uma solução de KNO_3 de modo a obter uma força iônica de 0,01 mol/l. Após um período de tempo de 20-30 minutos de agitação, mediu-se por DPASV a intensidade de corrente produzida para Pb(II), Zn(II), Cu(II) e Cd(II). Pelo método de adição de padrão determinou-se a concentração inicial dos metais referidos. A experiência foi desenvolvida com base no trabalho de Muller e Sigg (1990).

As amostras foram acidificadas a $\text{pH} < 3$ porque num estudo anterior (Botelho, 1998) verificou-se que a concentração de metais na solução aumentava com o aumento da concentração de H^+ até $\text{pH} \approx 3,5$. Para valores superiores de concentração de H^+ a curva de desorção dos metais atingia um patamar.

Para determinação da concentração total de Cd e Pb, digeriram-se as partículas recolhidas na filtração com HNO_3 concentrado e ajustou-se a força iônica a 0,01 mol/l por adição de KNO_3 .

Após cada adição de metal manteve-se a amostra com agitação 20-30 minutos e só depois se fez o registo do voltamograma. Foram feitos registos sucessivos

até à obtenção de dois picos com a mesma altura, dentro dos erros experimentais.

Nas experiências por voltametria de redissolução anódica diferencial com impulsos (DPASV), usou-se o eléctrodo de gota suspensa de mercúrio, tendo-se analisado a variação da corrente do pico, i_p , do respectivo potencial, E_p , e a largura do pico a meia altura, $W_{1/2}$. Foi usado um polarógrafo Methrom E 506 associado a um posto polarográfico Methrom 663 VA nas seguintes condições operacionais:

- gota de mercúrio com $0,52 \text{ mm}^2$ de superfície (mercúrio "Merck" p.a.)
- eléctrodo de referência Ag/AgCl/KCl (3 mol/l)
- eléctrodo auxiliar de carbono vítreo
- impulsos de 50 mV de amplitude no passo de dissolução
- velocidade de varrimento de potencial de 5 mV/s
- desarejamento da solução, após cada adição de padrão, durante 15 min, com azoto tipo U (99,995%)
- célula de vidro previamente descontaminada com HNO_3 1:1 durante, pelo menos, 24 h e lavada com água desionizada
- temperatura ambiente ($20^\circ\text{C} \pm 1^\circ\text{C}$)

O carbono orgânico nas partículas foi determinado, pela mesma técnica descrita para o carbono dissolvido, em suspensões concentradas e homogeneizadas com um desintegrador ultrassónico.

4.3 Avaliação das características das superfícies

4.3.1 Análise Granulométrica

A distribuição granulométrica das partículas foi realizada usando uma técnica de difracção laser utilizando um granulómetro Coulter LS 230.

Esta técnica baseia-se na análise de um padrão de dispersão originado quando um conjunto de partículas atravessa um feixe de luz. O padrão de dispersão obtido é analisado com base na teoria de difracção de Fraunhofer e o resultado é fornecido em termos de uma distribuição mássica do diâmetro esférico equivalente baseado na área projectada média das partículas.

A teoria de difracção de Fraunhofer é a versão mais simples da teoria da dispersão da luz, e pressupõe que toda a luz dispersa provém apenas de fenómenos de difracção, desprezando portanto a contribuição da luz reflectida ou refractada. Deste modo, o padrão de dispersão, isto é, a distribuição espacial da luz dispersa quando obtida num alvo, será o mesmo quer se trate de um disco, ou de uma abertura de igual área. Assim sendo, o padrão de dispersão será apenas função do tamanho das partículas e dos seus contornos (forma), sendo teoricamente independente do índice de refracção, uma vez que se desprezam todos os fenómenos ópticos além da difracção.

Aparelho de medida

O aparelho usa uma luz laser com comprimento de onda de 750 nm para determinar partículas com tamanhos entre 0,4 e 2000 μm por difracção de luz.

A radiação laser passa através de um filtro e lentes de projecção para formar um feixe de luz. O feixe passa por uma célula de amostra, onde as partículas suspensas num líquido dispersam a luz incidente com características que dependem do seu tamanho.

Lentes de Fourier recebem a luz difractada e focam-na em três tipos de detectores, um de baixo ângulo de dispersão, um de médio ângulo de dispersão e um terceiro de alto ângulo de dispersão (figura 3).

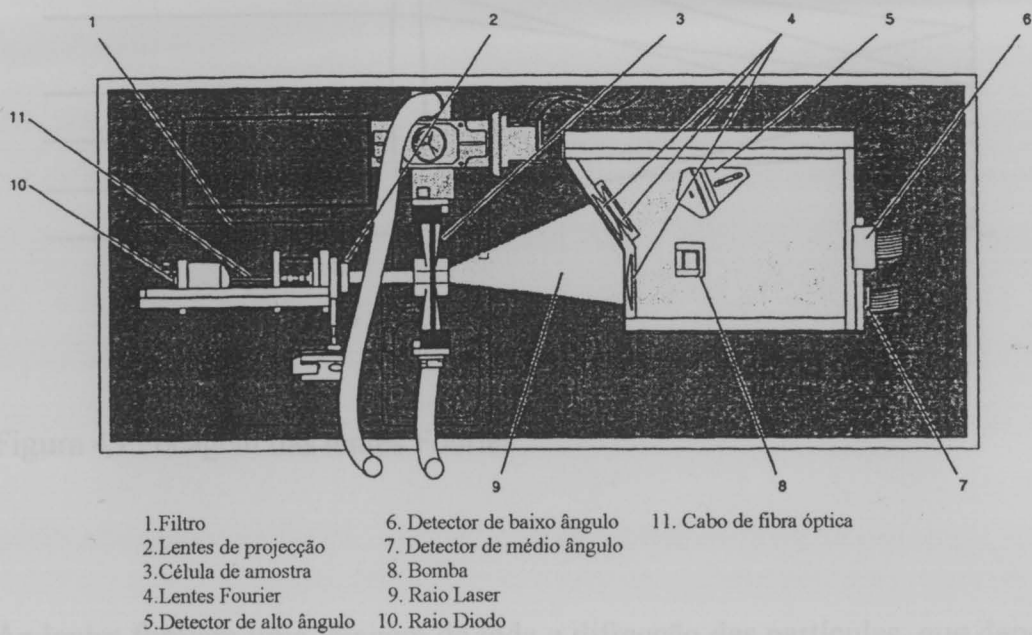


Figura 3 - Trajectória do feixe de laser.

Adsorção de metais pesados nas partículas em suspensão nas águas naturais.
Influência das características físico-químicas das superfícies.

A distribuição de tamanhos das partículas é determinado pela medição da luz dispersa ou seja difractada. Mais especificamente a luz difractada é a luz dispersa em função de um ângulo de dispersão.

Um importante componente para realizar esta medição são as lentes Fourier que têm a propriedade de focarem a luz que recebem numa área circular no seu plano de focagem. São sensíveis apenas ao ângulo do raio incidente e não à posição ou velocidade da luz recebida (figura 4).

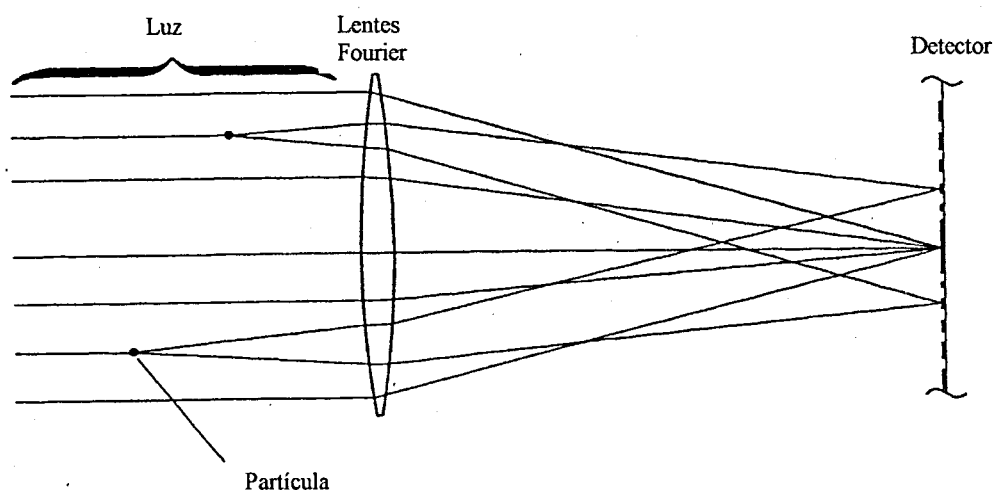


Figura 4 - Focagem das lentes Fourier

As lentes formam uma imagem de toda a difracção das partículas, que depois é projectada num detector. A imagem é independente da posição ou velocidade das partículas na célula de amostras.

A difracção individual de várias partículas na célula de amostras criam uma única difracção que reflecte a contribuição dessas partículas na amostra. Esta difracção é medida por detectores colocados no plano de focagem.

A composição dos padrões de difracção é medida por 126 detectores colocados em ângulos até 35° do percurso óptico. Quando se lê a intensidade (intensidade de luz por unidade de área), está-se a medir os padrões de difracção.

É feita uma decomposição dos padrões de difracção, um por cada classificação de tamanhos, e a amplitude relativa desse padrão é usada para medir o volume relativo de partículas esféricas com esse tamanho.

Este cálculo é baseado nos modelos de dispersão de luz de Fraunhofer ou Mie.

O aparelho inclui outra unidade de medida, chamada unidade PIDS- Polarization Intensity Differencial Scatering- que mede partículas inferiores a 0,4 μm . Consiste numa fonte de luz incandescente e filtros de polarização; célula de amostras; sete detectores fotodíodos, seis para medir a luz dispersa e um para comandar a intensidade do feixe. A sua função é iluminar as partículas da amostra sequencialmente com feixes de luz polarizada com três comprimentos de onda diferentes, verticalmente e horizontalmente (relativamente ao percurso óptico), nesse comprimento de onda. Para determinar a diferença na intensidade dispersa entre a polarização vertical e horizontal como um função dos três comprimentos de onda de luz.

O aparelho realiza uma série de funções preliminares que incluem a medida do electrical offset, alinhamento do raio laser e medida do background.

O procedimento típico de análise consiste numa contagem de fundo inicial (background), sem partículas, isto é, apenas com o meio suspensor, que será

posteriormente subtraída ao sinal recebido. De seguida introduz-se a amostra na unidade de amostras, onde a água em circulação vai fazer com que a amostra seja dispersa no percurso óptico. A quantidade de amostra necessária é indicada automaticamente pelo computador e corresponde a uma obscuridade de cerca de 10%.

O raio laser e um feixe de luz polarizada ilumina a amostra dispersa em água. As partículas dispersam a luz em diferentes ângulos determinados pelo seu tamanho.

Um conjunto de fotodetectores detecta e mede a luz dispersa. Esta é convertida em valores digitais que são enviados para o computador. O computador armazena o fluxo (intensidade de luz por unidade de área) por canal e realiza os respectivos tratamentos matemáticos.

4.3.2 Determinação da superfície específica

A área superficial das partículas foi determinada por dois métodos, método BET (via seca) e por adsorção de azul de metileno (via húmida).

4.3.2.1 Método BET

A superfície específica dos materiais, isto é a área superficial por unidade de massa, foi determinada pelo método BET, num aparelho ASAP 2000 da Micromeritics.

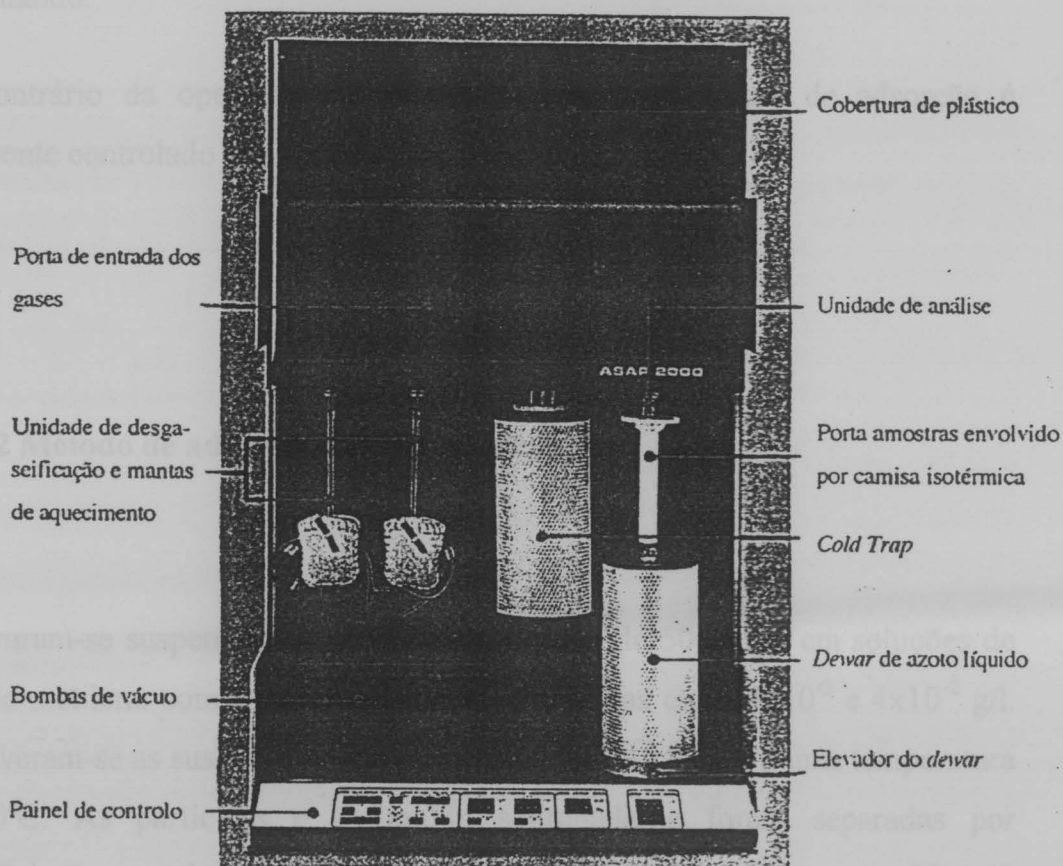


Figura 5 - ASAP 2000 da Micromeritics.

Antes de iniciar o processo de adsorção, é necessário desgaseificar a amostra de modo a libertar a superfície do material de quaisquer impurezas. Para isso a amostra é colocada num porta amostras de vidro e sujeita a alto vácuo durante várias horas (pelo menos três). Após esta operação o porta amostras é transferido para a unidade de análise sendo mergulhado num *dewar* de azoto líquido.

Adsorção de metais pesados nas partículas em suspensão nas águas naturais.
Influência das características físico-químicas das superfícies.

Aqui, a amostra é de novo sujeita a vácuo por algum tempo, começando depois a introduzir-se o gás a ser adsorvido cuja pressão vai progressivamente aumentando.

Ao contrário da operação de degaseificação, o processo de adsorção é totalmente controlado por computador.

4.3.2.2 Método de adsorção de azul de metileno

Prepararam-se suspensões de partículas de cerca de 500 mg/l em soluções de azul de metileno com concentrações compreendidas entre 4×10^{-3} e 4×10^{-2} g/l. Mantiveram-se as suspensões em agitação durante 48 horas, a uma temperatura de 20°C. As partículas e o líquido sobrenadante foram separadas por centrifugação usando uma velocidade de cerca de 4000 rpm, durante 30 a 40 minutos. O líquido sobrenadante é transferido para uma célula de quartzo e diluído se necessário.

A quantidade de azul de metileno no líquido sobrenadante é medida por espectrofotometria e a quantidade que é adsorvida pelos sólidos pode ser calculada.

Leram-se as absorvâncias das soluções a 650 nm, utilizando um espectrofotómetro UV-VIS, PYE UNICAM-PU 8600.

4.3.3 Concentração total de locais activos e características ácido base das superfícies

Realizaram-se titulações potenciométricas em suspensões de partículas liofilizadas de 991011 com o objectivo de determinar a concentração total de grupos activos em solução e as respectivas constantes ácido-base.

Foram titulados 20 ml de solução com concentração de cerca de 75 mg/l com solução descarbonatada de NaHO 0,1 mol/l e HCl 0,1 mol/l. As titulações foram realizadas à força iónica de 0,01 mol/l, para isso adicionou-se uma solução de KNO₃ 1,3 mol/l. Em cada adição de ácido/base houve um tempo de equilíbrio de cerca de 1 hora.

Na realização da titulação usou-se uma bureta Eppendorf Edos 5222 e um eléctrodo de pH de vidro associado a um medidor de pH WTW, modelo 538. O eléctrodo de pH foi calibrado com soluções tampão pH4, pH7 e pH9 (Buffer Solution).

Nas amostras recolhidas por Botelho (1998) foram apenas realizados os seguintes ensaios: análise granulométrica, determinação de área superficial por azul de metileno e por adsorção de azoto, determinação da concentração de sílica e alumínio.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados a seguir apresentados foram obtidos com as amostras colhidas em 11/10/99, nas três estações definidas. Também são referidos alguns resultados relativos à caracterização da matéria em suspensão já existente no laboratório e que foram obtidos durante a preparação desta dissertação.

5.1 Caracterização geral

5.1.1 Determinações no local

Na tabela 1 estão apresentados os valores dos parâmetros medidos no local da colheita na amostragem de 99.10.11.

Tabela 1 - Valores de temperatura, pH, concentração de oxigénio dissolvido e condutividade determinados no local, em cada estação.

Estação	Temp (°C)	pH	OD (mg l ⁻¹)	Cond. (μS cm ⁻¹)
<u>B</u>	15,9	6,95	6,06	165,0
<u>L</u>	15,8	6,80	7,07	177,2
<u>F</u>	16,4	7,85	9,43	237,0

Verifica-se um teor de oxigénio dissolvido inferior na estação B, 59% da saturação, e um aumento do oxigénio dissolvido ao longo do rio; na estação L o oxigénio dissolvido é de 69% da saturação e na estação F, 91% da saturação. Tal facto é devido à maior descarga de matéria orgânica biodegradável a montante da estação B, e consequentemente a um maior consumo de oxigénio na sua degradação a jusante.

O aumento do oxigênio dissolvido ao longo do rio revela uma recuperação da qualidade da água.

Relativamente à condutividade e pH, as estações B e L têm valores muito próximos, que aumentam na estação F. Não foi determinada a alcalinidade da água, mas o aumento de condutividade e do pH em F poderão estar associados a um aumento de alcalinidade das amostras.

5.1.2 Substâncias dissolvidas

Na tabela 2 estão apresentados os resultados analíticos obtidos na fase líquida das amostras colhidas nos diferentes pontos de amostragem em 99.10.11.

Tabela 2 - Substâncias dissolvidas determinadas em cada estação na amostragem 99.10.11.

Parâmetros	Estação		
	<u>B</u>	<u>L</u>	<u>F</u>
COD (mg/L) ^a	5,20	3,90	4,30
CID (mg/L) ^b	7,05	6,03	4,60
Fe (mg/l)	0,078	0,110	0,063
Mn (mg/l)	0,049	0,009	0,001
Pb (µg/l)	2,08	3,35	1,87
Cu (mg/l)	0,117	0,117	0,133
Cd (µg/l)	0,95	4,91	1,84
Zn (mg/l)	0,296	0,268	0,148

a - concentração de carbono orgânico dissolvido

b - concentração de carbono inorgânico dissolvido

A concentração de matéria orgânica na água do rio foi avaliada pela determinação de concentração de carbono orgânico dissolvido nas diferentes amostras. O valor mais alto foi encontrado em Braga como consequência da entrada de esgoto doméstico a montante desta estação. Nas outras estações, os valores encontrados são ligeiramente inferiores, aumentando da estação L para a F. O facto pode ser devido a uma solubilização de matéria orgânica particulada por mecanismos físicos e microbiológicos. Por outro lado, pode estar associado à entrada de detritos das margens no rio. Comparando os resultados obtidos nesta amostragem com os apresentados por Botelho (1998), para o mesmo sistema aquático (anexo A), os valores de concentração de carbono orgânico dissolvido obtidos são, em geral, mais elevados do que os registados naquele trabalho o que pode resultar de um menor caudal no rio nesta campanha e, eventualmente, da continuação da descarga de esgoto doméstico na área urbana de Braga.

Relativamente aos metais, as concentrações mais baixas são as de Pb e Cd com valores que não ultrapassam os 5 µg/l. Verifica-se um aumento da concentração destes metais entre as estações B e L e uma diminuição de L para F. Foi registada uma variação semelhante da concentração de ferro ao longo do rio. Os resultados sugerem a existência de poluição por estes metais no troço B-L, provavelmente através de efluentes de unidades de recobrimento metálico de superfícies. O zinco é o metal pesado que aparece em maior concentração no rio. Os valores de concentração obtidos estão de acordo com os obtidos por Botelho (1998).

De acordo com o Decreto Lei 236/98 esta água só poderá ser usada como fonte de produção de água para consumo humano após um tratamento tipo A3 (físico, químico, de afinação e desinfecção), devido aos elevados valores de concentração de cobre solúvel (valor máximo admissível = 0,05 mg/l).

A água do Este também não é adequada à vida piscícola por ter uma concentração de cobre solúvel superior ao admissível para estes fins (valor máximo admissível = 0,04 mg/l).

Parece haver uma contaminação recente do rio por cobre uma vez que os valores de concentração obtidos são cerca de 10 vezes superiores aos encontrados por Botelho (1998) no período 92/93.

5.1.3 Matéria particulada

Os resultados da análise química da matéria particulada para a amostragem de 99.10.11 são apresentados na tabela 3.

Da análise dos valores obtidos verifica-se uma maior concentração de sólidos suspensos na estação B e uma diminuição da concentração ao longo do rio. Uma vez que a amostragem foi realizada em tempo seco, os resultados sugerem que a matéria em suspensão é proveniente do esgoto doméstico, que entra a montante de B, sedimentando ao longo do rio.

A concentração de carbono orgânico nas partículas é semelhante na estação L e B e tem um valor mais baixo na estação F. Esta diminuição na estação F poderá resultar de deposição e biodegradação das partículas com elevado conteúdo orgânico que entram na composição do esgoto doméstico descarregado no rio a montante da estação B.

Tabela 3 - Caracterização da matéria em suspensão recolhida em cada estação, na amostragem 99.10.11.

Parâmetros	Estação		
	<u>B</u>	<u>L</u>	<u>F</u>
SS (mg/l) ^a	7,63	5,56	4,37
COP (mg/g) ^b	149,4	150,1	69,2
Fe (mg/g)	18,25	32,56	10,44
Mn (mg/g)	1,15	3,40	0,94
Al (mg/g)	97,5	65,8	270,2
SiO ₂ (mg/g)	231,8	231,8	310
Pb (mg/g)	0,235	0,088	0,059
Cu (mg/g)	4,69	3,33	2,32
Cd (µg/g)	14,10	6,21	2,10
Zn (mg/g)	14,54	5,91	6,00
CH (mol/kg) ^c	8	14	7

a – concentração de sólidos suspensos (>0,45 mm)

b – concentração de carbono orgânico nas partículas

c – capacidade total para o protão

O coeficiente de distribuição de carbono orgânico, $K_d^{org} = COP/COD$, poderá ser usado como medida da capacidade das superfícies para fixar matéria orgânica. Os valores obtidos para K_d são os seguintes: 29, 40 e 16 nas estações B, L e F, respectivamente, o que revela uma maior capacidade de fixação de matéria orgânica nas partículas L possivelmente devido à maior descarga de matéria orgânica a montante. Os resultados obtidos sugerem que a matéria orgânica tem sobretudo afinidade para os óxidos de ferro e manganês, em maior concentração nas partículas L.

Verifica-se uma maior concentração de Fe na estação L, tanto na fase particulada como dissolvida.

A sílica e a alumínio, que são os componentes inorgânicos maioritários nas partículas, aparecem numa concentração bastante maior nas partículas F relativamente às B e L. Este resultado sugere que o efeito do esgoto doméstico se dilui ao longo do rio diminuindo a concentração de carbono orgânico e aumentando a concentração de minerais nas partículas.

Dos restantes metais analisados o Zn é o que aparece em maior concentração, tendo o valor mais elevado na estação B, seguido do Cu e Pb. O Cd é o que apresenta concentrações mais baixas com o valor mais elevado na estação B.

Verifica-se uma diminuição da concentração destes metais ao longo do rio reflectindo a influência de entrada de efluentes industriais em Braga.

Comparando os resultados agora obtidos com os das amostras anteriormente caracterizadas por Botelho (1998), apresentados em anexo, verifica-se uma concentração muito superior em alumínio, principalmente na estação F.

Relativamente aos outros metais, verifica-se um aumento de concentração de Cu, Cd e Zn, mais evidente na estação B.

A concentração de sílica mantém-se constante ao longo do ano. Mais sensível às estações do ano é a concentração de ferro; verifica-se uma diminuição do conteúdo em ferro nas partículas no Verão, associado a um aumento da concentração de carbono orgânico. Devido ao baixo caudal do rio nesta altura do ano é maior o efeito do esgoto doméstico.

O alumínio aparece, em geral, numa concentração mais baixa em B, onde as partículas são mais ricas em carbono orgânico devido à entrada de efluentes

domésticos. Este facto é mais evidente no Verão como resultado da diminuição do caudal.

5.1.4 Distribuição dos metais pesados entre a fase particulada e a solução

Uma medida da afinidade dos metais pesados para a matéria particulada de uma suspensão é o coeficiente de distribuição, $K_d = C_p / C_s$, em que C_p é a concentração total de metal nas partículas (mol/kg) e C_s concentração total de metal em solução (mol/l).

Na figura 6 apresentam-se os valores de $\log K_d$ obtidos para os metais pesados, Cd(II), Cu(II), Pb(II) e Zn(II) nas diferentes estações de amostragem.

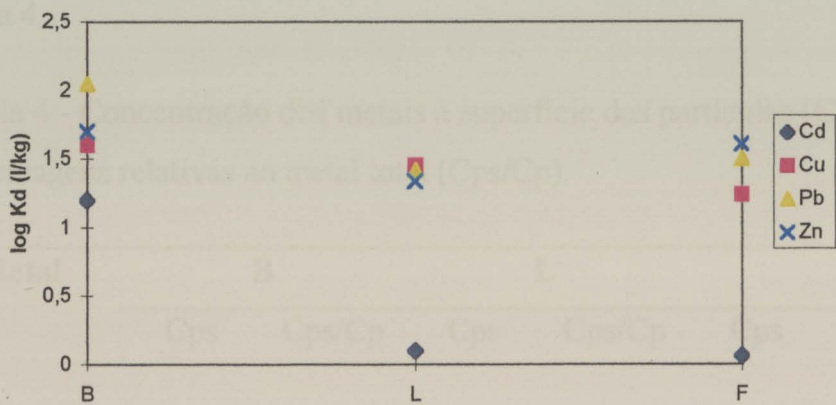


Figura 6 - Valores do coeficiente de distribuição $\log K_d$ nas estações de amostragem B, L e F - amostragem 99.10.11.

A afinidade de Cd(II) para a fase particulada é bastante maior na estação B relativamente às estações L e F. Este resultado sugere que os grupos de superfície da matéria em suspensão em B são grupos azotados e/ou sulfurados que têm elevada afinidade para os metais macios como é o caso do Cd(II). Estes grupos parecem estar associados à matéria orgânica de origem antropogénica, uma vez que não se manifestam nas outras estações de amostragem. Os valores de K_d são, em geral, mais elevados em Braga, o que sugere que, para além de ligandos macios, também existem na matéria orgânica do esgoto doméstico ligandos duros com afinidade para metais como Cu(II) e Pb(II).

Da concentração de metal total existente nas partículas, cujos valores estão registados na tabela 3, uma parte estará no interior da partícula e outra estará ligada aos grupos de superfície. Determinaram-se as quantidades de Pb(II), Cd(II), Cu(II) e Zn(II) existentes à superfície das partículas no rio por competição com H^+ uma vez que é o metal superficial que está envolvido nas reacções de adsorção/dessorção. Os resultados obtidos estão registados na tabela 4.

Tabela 4 - Concentração dos metais à superfície das partículas (Cps em mg/g) e percentagens relativas ao metal total (Cps/Cp).

Metal	B		L		F	
	Cps	Cps/Cp	Cps	Cps/Cp	Cps	Cps/Cp
	(mg/g)	(%)	(mg/g)	(%)	(mg/g)	(%)
Pb	0,016	6,8	0,018	20,4	0,020	33,9
Cd	0,014	2,0	0,009	4,9	0,004	3,3
Cu	0,275	5,9	0,304	9,1	0,069	29,6
Zn	0,530	3,6	0,440	7,4	0,639	10,7

Adsorção de metais pesados nas partículas em suspensão nas águas naturais.
Influência das características físico-químicas das superfícies.

A figura 7 representa a percentagem de metal na superfície relativamente ao metal total nas diferentes estações de amostragem.

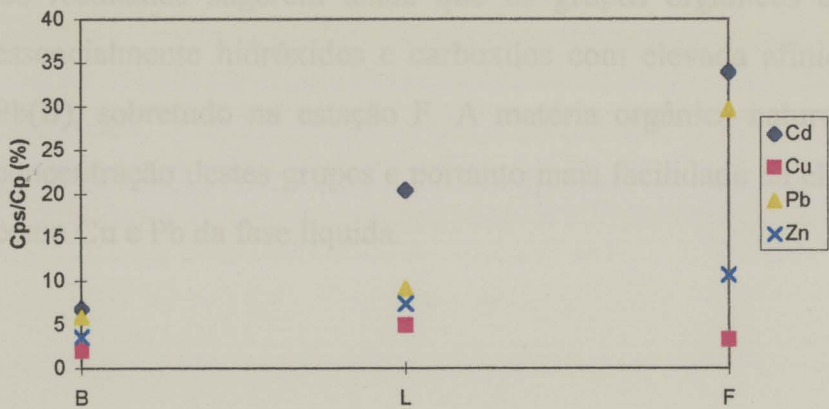


Figura 7 - Percentagens de metal à superfície nas partículas (Cps) relativamente ao metal total (Cp).

Verifica-se que para Cu(II), Pb(II) e Zn(II) a percentagem de metal à superfície das partículas é crescente ao longo do rio, sugerindo que estes metais são adsorvidos a partir da solução. A fracção de Cd(II) na superfície das partículas é baixa em qualquer das estações, o que sugere que o cádmio existente é o introduzido pelo esgoto doméstico e/ou industrial em Braga. Devido aos valores de concentração baixos na solução parece não haver adsorção ao longo do rio.

As partículas F, com maior quantidade de matéria orgânica natural, são as que apresentam maiores concentrações de Pb(II), Cu(II) e Zn(II) à superfície. Em comparação com os resultados obtidos para as partículas L, com conteúdo inorgânico semelhante, poderá concluir-se que o material biológico é o principal responsável pela complexação dos metais nas superfícies. A parte

mineral das partículas em suspensão, capaz de adsorver tanto compostos orgânicos como iões metálicos, apresenta uma área específica superficial mais pequena e por isto uma menor capacidade para fixar iões metálicos (Müller e Sigg, 1991).

Os resultados sugerem ainda que os grupos orgânicos das superfícies são essencialmente hidróxidos e carboxilos com elevada afinidade para Cu(II) e Pb(II), sobretudo na estação F. A matéria orgânica natural parece ter maior concentração destes grupos e portanto mais facilidade na eliminação de metais como Cu e Pb da fase líquida.

5.2 Caracterização física

5.2.1 Avaliação da superfície específica

Determinaram-se as áreas específicas das partículas recolhidas na amostragem 99.10.11 usando o método de BET (adsorção de azoto) e o método de adsorção de azul de metileno. O mesmo procedimento foi aplicado às partículas já existentes no laboratório e recolhidas por Botelho (1998). Os resultados obtidos são a seguir apresentados e discutidos.

5.2.1.1 Método BET

Os resultados foram obtidos por adsorção isotérmica de azoto e a superfície específica calculada pelo método BET (equações 2.1 - 2.7); todos os cálculos são efectuados automaticamente pelo programa instalado.

Tabela 5 - Valores de área superficial obtidos pelo método BET

Amostra	As BET (m ² /g)
B921202	26,8 ± 0,5
L921202	12,1 ± 0,1
B931027	6,9 ± 0,2
L931027	3,8 ± 0,2
B991011	-
L991011	-
F991011	6,3± 0,2

Não foram determinadas as áreas específicas das amostras B e L 991011 por não haver quantidade suficiente de amostra, o que não permitiu registar volumes de gás adsorvidos.

Os valores encontrados situam-se entre cerca de 3 e 12 m²/g, tendo a amostra B921202 um valor muito elevado (26,8 m²/g) relativamente às restantes. Tal facto também poderá ser consequência da pequena quantidade de amostra disponível, o que limita a exactidão dos resultados.

As partículas recolhidas no local B têm áreas superficiais de BET maiores o que poderá estar associado à maior concentração de carbono orgânico nestas partículas.

5.2.1.2 Método de adsorção de azul de metileno

A medição da área superficial usando o método de adsorção de azul de metileno implicou a preparação de suspensões de diferentes concentrações de corante (C_i) e a mesma concentração de partículas. Medindo a concentração de corante após a adsorção (C_f) foi possível calcular a concentração de azul de metileno adsorvida por unidade de massa de adsorvente (q) e fazer a representação gráfica das isotérmicas de adsorção (figura 8).

Na tabela 6 estão apresentados os resultados de adsorção de azul de metileno para a amostra F da colheita de 99.10.11 .

Tabela 6 - Concentrações de azul de metileno antes (C_i) e depois da adsorção (C_f) e massa de azul de metileno adsorvida por grama de sólido (q).
Concentração da suspensão = 500 mg/l. Amostra F 99.10.11.

C_i (g/l)	C_f (g/l)	q (g/g)
$8,00 \times 10^{-3}$	$2,83 \times 10^{-4}$	0,0191
$1,60 \times 10^{-2}$	$1,99 \times 10^{-3}$	0,0350
$2,40 \times 10^{-2}$	$4,59 \times 10^{-3}$	0,0480
$3,20 \times 10^{-2}$	$9,76 \times 10^{-3}$	0,0556
$4,00 \times 10^{-2}$	$1,55 \times 10^{-2}$	0,0578

A figura 8 representa a isotérmica de adsorção de Langmuir, obtida para a amostra F99.10.11, depois de calculados os parâmetro B e Q por ajuste da equação 2.8 aos resultados experimentais (figura 9).

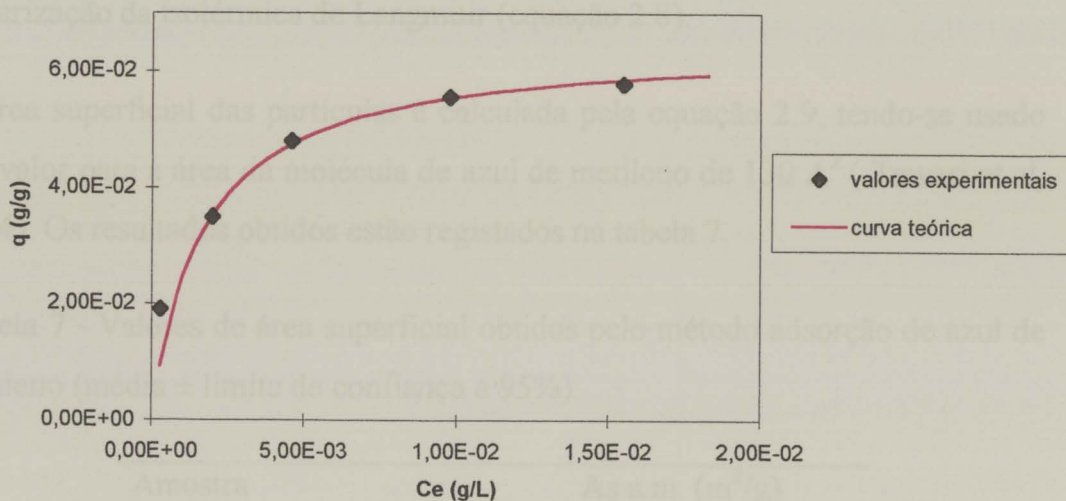


Figura 8 - Isotérmica de adsorção de azul de metileno. Amostra F 99.10.11, concentração de partículas = 500 mg/l.

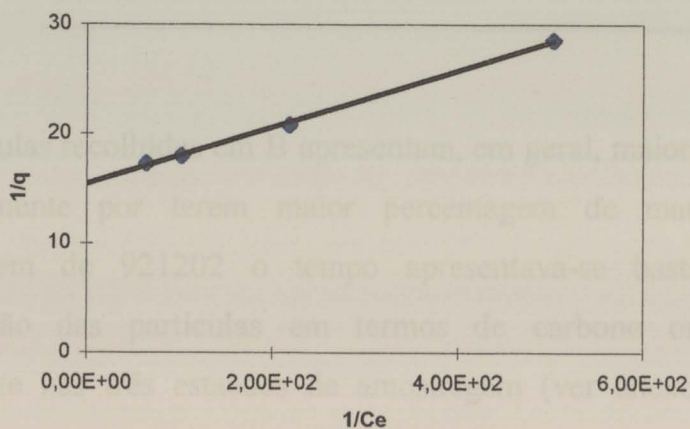


Figura 9 - Linearização da isotérmica de Langmuir da figura 8.

A quantidade máxima de adsorvato por unidade de massa de adsorvente, Q , é determinada a partir do declive da recta da figura 9 usando a expressão de linearização da isotérmica de Langmuir (equação 2.8).

A área superficial das partículas é calculada pela equação 2.9, tendo-se usado um valor para a área da molécula de azul de metileno de $130 \text{ \AA}^2$ (Tewari et al, 1994). Os resultados obtidos estão registados na tabela 7.

Tabela 7 - Valores de área superficial obtidos pelo método adsorção de azul de metileno (média $\pm$ limite de confiança a 95%).

Amostra	As a.m. (m^2/g)
B921202	97 ± 37
L921202	113 ± 4
B931027	120 ± 3
L931027	88 ± 1
B991011	238 ± 4
L991011	107 ± 1
F991011	141 ± 4

As partículas recolhidas em B apresentam, em geral, maiores áreas superficiais provavelmente por terem maior percentagem de matéria orgânica. Na amostragem de 921202 o tempo apresentava-se bastante chuvoso e a composição das partículas em termos de carbono orgânico é bastante semelhante nas três estações de amostragem (ver anexo – tabela A1). Os resultados sugerem que a matéria orgânica particulada de origem natural terá uma área superficial de aproximadamente $100 \text{ m}^2/\text{g}$ segundo este método de medição.

Os valores das áreas superficiais obtidos pelos dois métodos e apresentados nas tabelas 5 e 7, são comparados na figura 10.

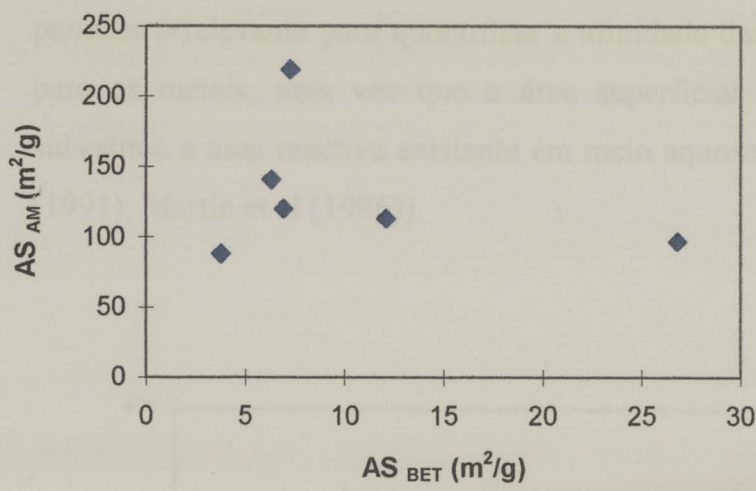


Figura10 – Comparação da área superficial de azul de metileno com a área superficial de BET.

A primeira conclusão a tirar é que os valores determinados para a área superficial pelo método de azul de metileno são bastante superiores aos determinados pelo método BET. Da análise da figura 10 verifica-se que, em geral, a áreas de BET maiores correspondem áreas de azul de metileno maiores. É excepção o ponto referente à amostra B92.12.02, que, como já se referiu, tem uma área de BET muito superior às restantes. Tal facto pode ser devido a um erro na determinação BET, visto ter sido usada uma quantidade de amostra muito pequena. Mas também poderá ser devido à existência de poros de menores dimensões onde não entraram as moléculas de azul de metileno.

A medição da área superficial pelo método de BET é feita com amostras secas. Durante o processo de liofilização poderá haver colmatação da matéria orgânica sobre as partículas inorgânicas como já referido por Garnie et al (1991) e Martin et al (1986), conduzindo a menores valores de área superficial. Deste modo a área superficial de BET não pode ser considerada como um parâmetro relevante para quantificar a afinidade das partículas, em suspensão, para os metais, uma vez que a área superficial determinada por via seca subestima a área reactiva existente em meio aquoso no ambiente (Garnie et al (1991), Martin et al (1986)).

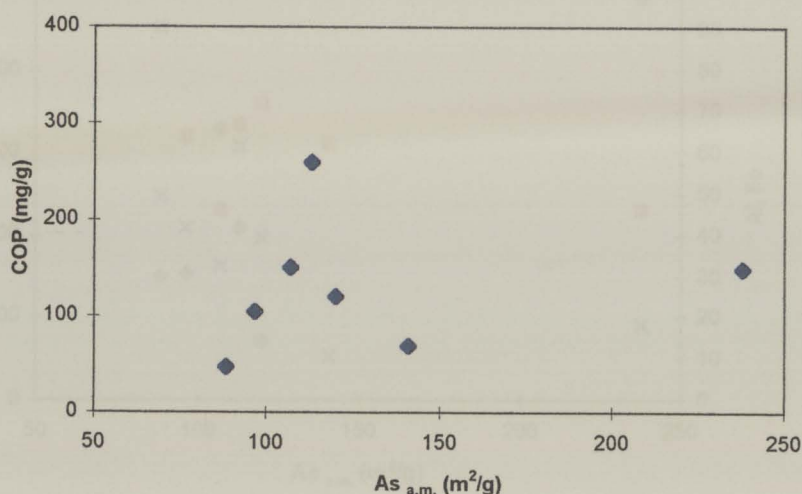


Figura 11 - COP em função da área superficial de azul de metileno.

A figura 11 relaciona a área superficial com a concentração de carbono orgânico total nas partículas. Em geral, a maiores quantidades de carbono orgânico correspondem maiores valores de área superficial. Os pontos que se desviam mais da linearidade na figura 11 correspondem às amostras que

apresentam maiores valores de área superficial relativamente ao esperado (B93.10.27, B99.10.11 e F99.10.11). Estes resultados sugerem que nestas amostras o carbono orgânico está localizado essencialmente nas superfícies e/ou que as superfícies estão revestidas de compostos orgânicos macromoleculares, de maiores dimensões relativamente às outras amostras.

A figura 12 representa o efeito dos componentes inorgânicos maioritários na área superficial das partículas.

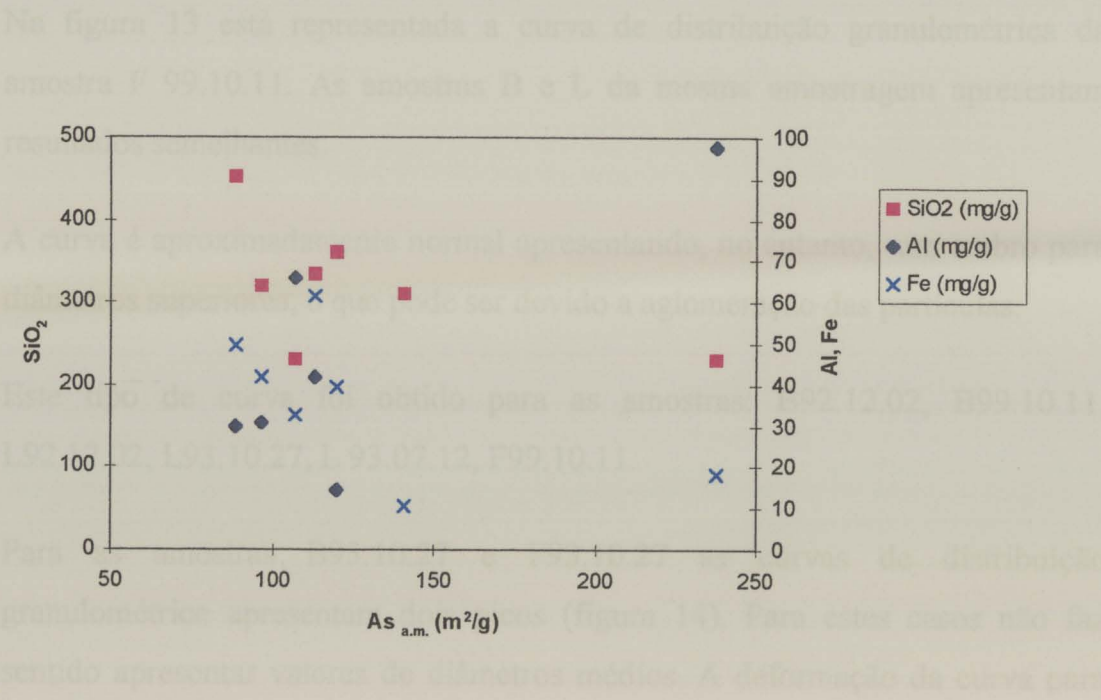


Figura 12 - Área superficial das partículas em função dos componentes inorgânicos maioritários.

Não se detecta nenhuma tendência específica de variação da área superficial com a concentração de sílica, ferro e alumínio. A concentração de sílica mantém-se praticamente constante em todas as amostras (valor médio de 320 mg/g).

5.2.2 Análise Granulométrica

Estudou-se a granulometria das amostras de matéria particulada recolhidas no âmbito deste trabalho e ainda das recolhidas por Botelho (1998). Os resultados são apresentados em termos de percentagem em volume de partículas com diâmetro inferior a um determinado valor, numa gama de valores entre 0,4 e 2 000 μm .

Na figura 13 está representada a curva de distribuição granulométrica da amostra F 99.10.11. As amostras B e L da mesma amostragem apresentam resultados semelhantes.

A curva é aproximadamente normal apresentando, no entanto, um ombro para diâmetros superiores, o que pode ser devido a aglomeração das partículas.

Este tipo de curva foi obtido para as amostras: B92.12.02, B99.10.11, L92.12.02, L93.10.27, L 93.07.12, F99.10.11.

Para as amostras B93.10.27 e F93.10.27 as curvas de distribuição granulométrica apresentam dois picos (figura 14). Para estes casos não faz sentido apresentar valores de diâmetros médios. A deformação da curva para diâmetros maiores, sugere também haver aglomeração de partículas.

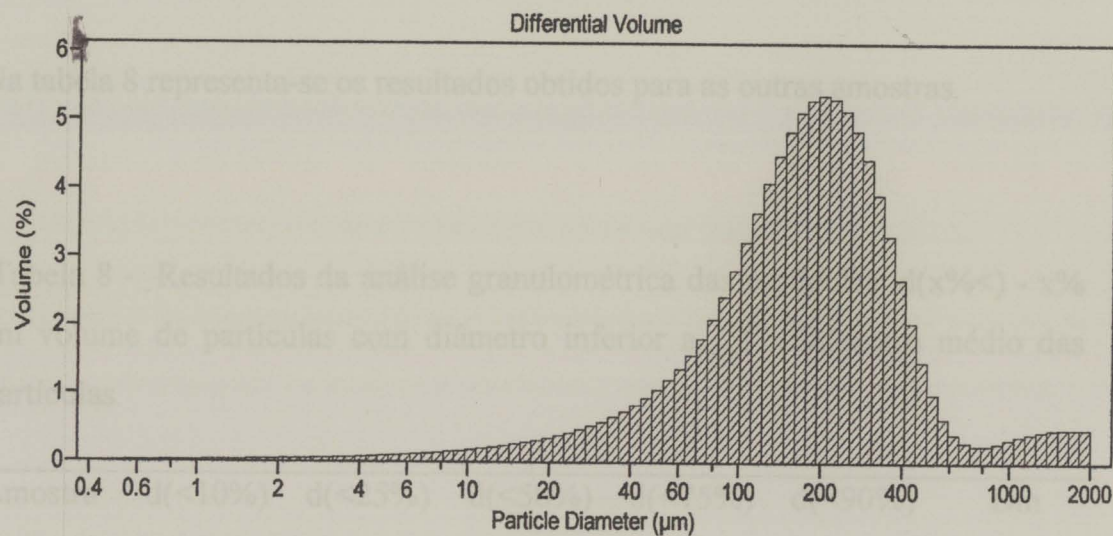


Figura 13 - Distribuição granulométrica da amostra F99.10.11.

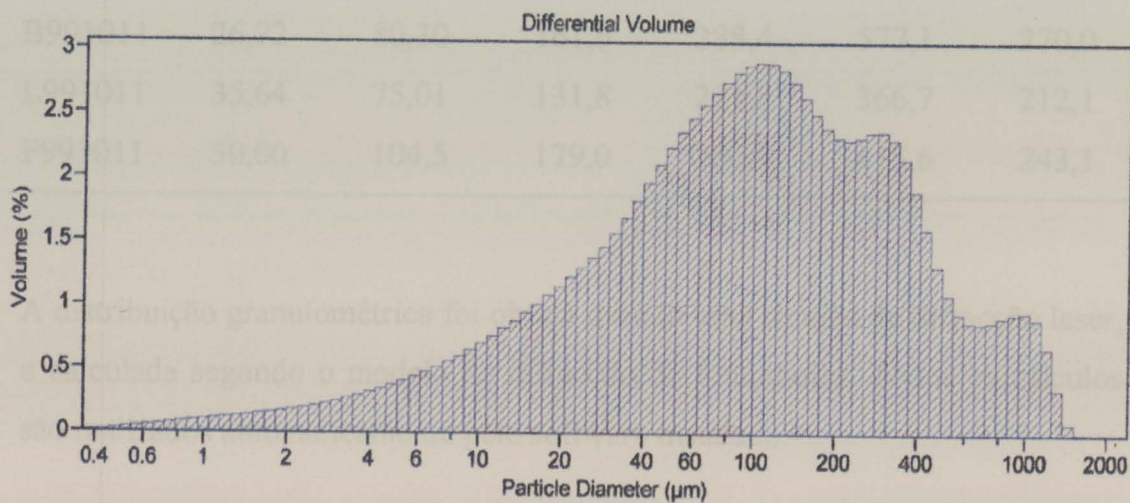


Figura 14 - Distribuição granulométrica da amostra F93.10.27.

Na tabela 8 representa-se os resultados obtidos para as outras amostras.

Tabela 8 - Resultados da análise granulométrica das partículas. $d(x\%<)$ - $x\%$ em volume de partículas com diâmetro inferior a, "d". Diâmetro médio das partículas.

Amostra	$d(<10\%)$ (μm)	$d(<25\%)$ (μm)	$d(<50\%)$ (μm)	$d(<75\%)$ (μm)	$d(<90\%)$ (μm)	Dm (μm)
B921202	20,03	56,45	110,1	177,6	305,5	168,6
L921202	17,53	45,22	92,36	168,4	331,1	147,1
L930712	19,33	46,80	87,94	146,6	247,8	112,5
B931027	24,67	60,08	143,7	409,6	969,2	-
L931027	18,51	49,83	109,5	229,1	493,0	216,2
F931027	12,71	38,34	99,24	242,3	476,9	-
B991011	26,72	80,30	161,6	288,4	577,1	270,0
L991011	35,64	75,01	131,8	221,8	366,7	212,1
F991011	50,00	104,5	179,0	280,4	415,6	243,1

A distribuição granulométrica foi obtida usando uma técnica de difracção laser, e calculada segundo o modelo de difracção de Fraunhofer. Todos os cálculos são realizados automaticamente pelo software instalado.

Os resultados permitem concluir que as partículas recolhidas na estação B são sempre maiores que as recolhidas nas outra estações e apresentam uma maior variedade de tamanhos. Este resultado sugere que se trata de partículas de menor densidade uma vez que todas as partículas foram centrifugadas nas

mesmas condições. Sendo o local B o mais próximo da entrada de efluentes domésticos, é maior a componente orgânica das partículas (como se pode verificar pela concentração de carbono orgânico) e daí a sua menor densidade. A maior concentração de carbono orgânico nas partículas favorece a coalescência e portanto a formação de partículas de maiores dimensões.

A figura 15 representa uma curva de distribuição granulométrica da amostra F 991011, em que é apresentado o diâmetro em função do número de partículas.

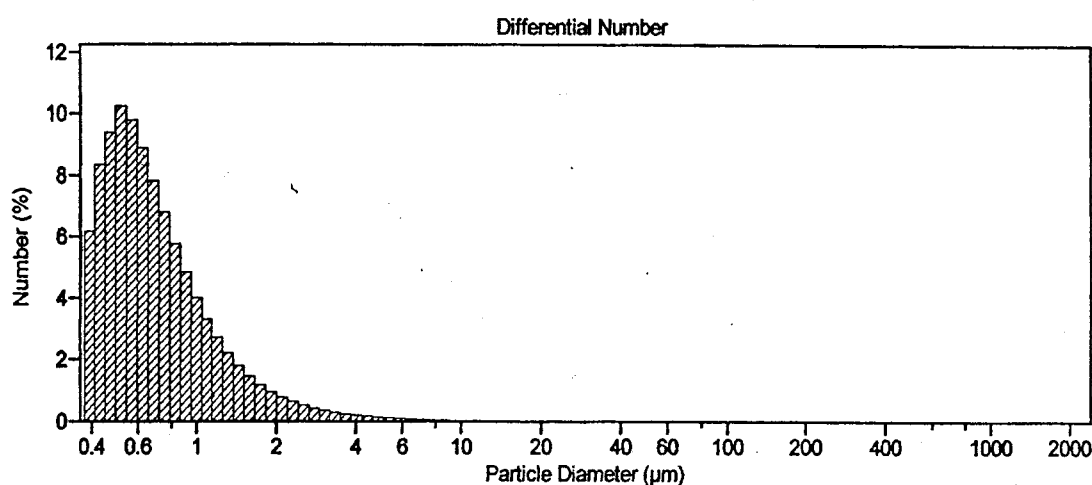


Figura 15 – Análise granulométrica da amostra F99.10.11. Diâmetro em função do número de partículas.

Da análise da figura 15 e comparando com a figura 13 conclui-se que a maioria das partículas têm diâmetros inferiores a 10 µm, no entanto estas representam uma percentagem do volume total inferior a 0,5 %. Pode concluir-se que, embora as partículas maiores contribuam mais para a massa total, as partículas menores estão em maior número, como já foi referido por Perret et al (1993).

As figuras 16 e 17 representam a área superficial determinada pelos dois métodos em função do diâmetro das partículas.

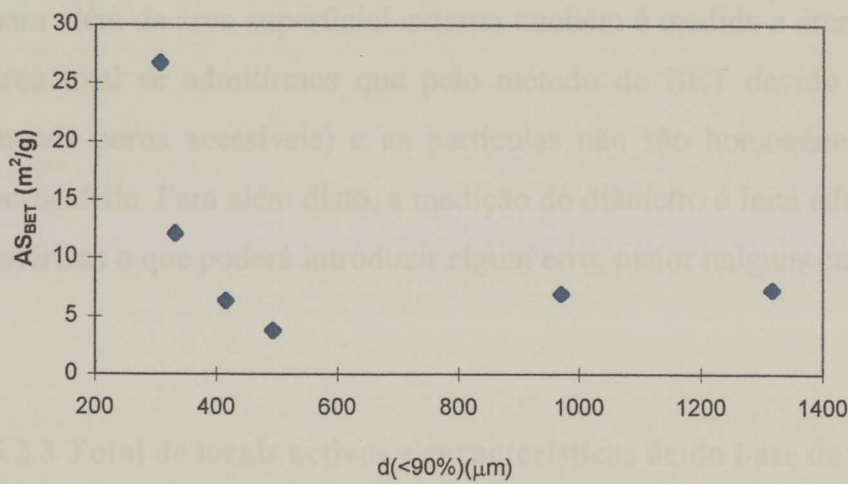


Figura 16 - Área superficial de BET em função do tamanho das partículas.

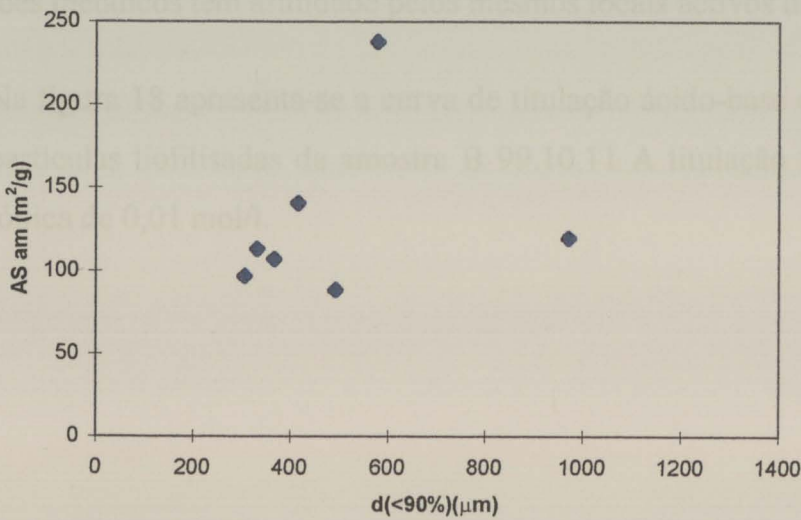


Figura 17 - Área superficial pelo método de azul de metileno em função do tamanho das partículas

Ao comparar a área superficial das partículas com o seu diâmetro verifica-se que a área superficial de BET diminui com o aumento do diâmetro das partículas (figura 16); tal facto não acontece com a área superficial determinada pela adsorção de azul de metileno. De facto, pelo método do azul de metileno, para além da área superficial externa também é medida a área dos poros (% da área total se admitirmos que pelo método de BET devido à colmatação há menos poros acessíveis) e as partículas não são homogéneas em termos de porosidade. Para além disto, a medição do diâmetro é feita admitindo partículas esféricas o que poderá introduzir algum erro, maior nalguns casos que noutros.

5.2.3 Total de locais activos e características ácido base das superfícies

O total de sítios activos das superfícies com afinidade para adsorver os cations metálicos foi obtida por titulação potenciométrica. Admitiu-se que protão e iões metálicos têm afinidade pelos mesmos locais activos das superfícies.

Na figura 18 apresenta-se a curva de titulação ácido-base de uma suspensão de partículas liofilizadas da amostra B 99.10.11 A titulação foi feita a uma força iónica de 0,01 mol/l.

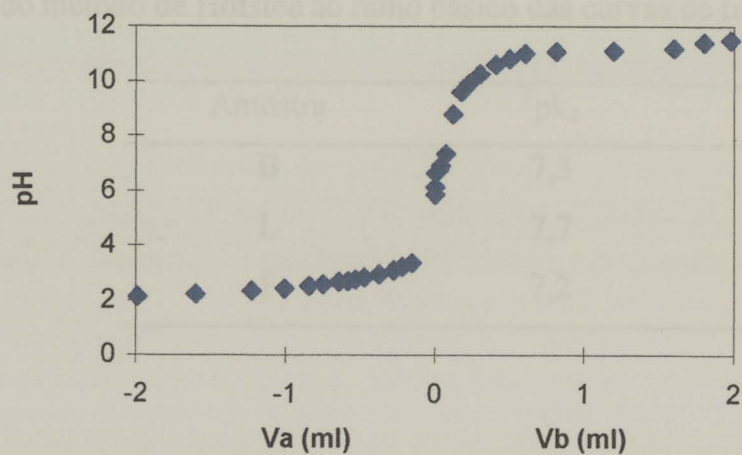


Figura 18 - Curva de titulação ácido-base da amostra B 991011 à força iônica de 0,01 mol/l ($C_a=0,097$ mol/l e $C_b=0,084$ mol/l).

A partir do ramo ácido da curva de titulação calculou-se a concentração de grupos com características de ácido forte, C_1 . A concentração de grupos com comportamento de ácido fraco foi obtida a partir do ramo básico da curva de titulação. No primeiro caso usou-se o método de Gran mas no segundo caso, em que não se encontrou um ponto de inflexão nítido, usou-se o método de Hofstee (equações 2.23 e 2.24). Este método é mais conveniente para situações em que se titula uma mistura de grupos com constantes de acidez próximas (Botelho, 1998).

Admitindo uma distribuição descontínua dos sítios activos, identificaram-se dois grupos maioritários de sítios com características de ácido fraco, cujos valores de pK estão registados na tabela 9.

A partir da aplicação do método de Hofstee calculou-se a concentração total de grupos C_2 titulados no ramo alcalino (equação 2.24). Calculados C_1 e C_2 a concentração total de grupos com afinidade para o protão é $C_H = C_1+C_2$. Os valores obtidos para a amostragem 99.10.11 são apresentados na tabela 10.

Tabela 9 - Valores de pk_2 dos grupos ácidos majoritários obtidos por aplicação do método de Hofstee ao ramo básico das curvas de titulação das superfícies.

Amostra	1pk_2	2pk_2
B	7,3	10,1
L	7,7	10,3
F	7,2	11,2

Tabela 10 - Concentração total de sítios com afinidade para o próton (C_H). Constantes de acidez médias e intrínsecas determinadas a partir da titulação ácido-base das diferentes amostras. pH_{pzc} é o valor de pH para o qual a carga do polielectrólito é nula.

Amostras	C_H (mol/kg)	pk_1	pk_2^{int}	pH_{pzc}
B	7,4	3	8,6	5,8
L	13,6	3	9,2	6,1
F	6,8	3	8,8	5,9

Se, por outro lado, se admitir que cada grupo de sítios activos não é titulado individualmente, mas que as constantes de acidez variam de um modo contínuo durante a titulação, a constante de acidez aparente pode ser calculada para cada ponto da titulação (equação 2.15).

A figura 19 representa a variação da constante de acidez aparente K_2 com a carga do electrólito para a amostra B99.10.11($Q_L=\{LH^{2+}\}-\{L^-\}$).

Por extrapolação da zona linear da curva para $Q_L=0$ determinou-se a constante de acidez intrínseca K_2^{int} de acordo com a equação 2.15. Os valores obtidos estão registados na tabela 10.

Os valores de pK_1 são baixos e semelhantes aos obtidos por Botelho (1998) para a amostragem de Verão (93.07.12). Os resultados obtidos são dispersos não tendo sido possível determinar pK_1^{int} . Tal facto pode se devido a uma grande concentração de poluentes associado a um baixo caudal do rio, visto esta campanha ter sido realizada num período pouco chuvoso.

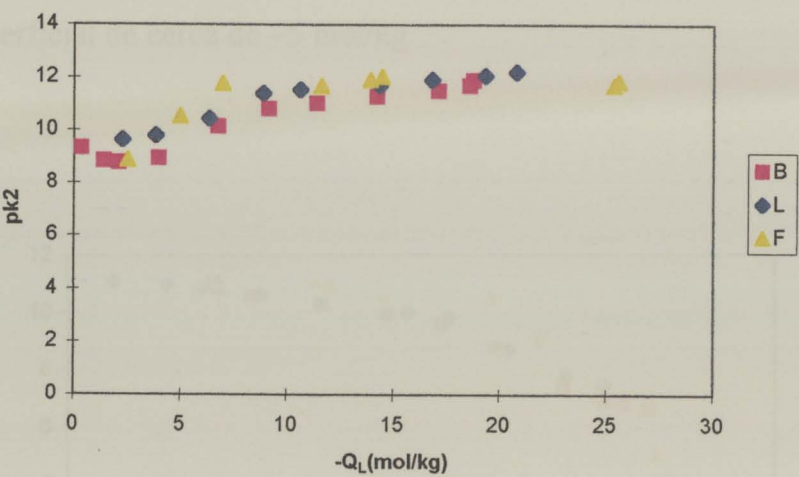


Figura 19 - Efeito da variação de carga na constante de acidez aparente K_2 para as superfícies liofilizadas à força iónica da 0,01 mol/l. Determinação de k_2^{int} .

A variação de pk_2 com Q_L é semelhante para as superfícies das amostras B, L e F. Até $pH \approx 9$ a conformação das macromoléculas adsorvidas permanece constante (a representação gráfica é linear). Para valores de pH superiores as constantes aparentes não variam sugerindo que não há alterações significativas do potencial eléctrico ϕ nesta gama de pH.

Os valores de pH para o qual a carga é nula (tabela 10) foram calculados a partir de k_1 e k_2^{int} ($pH_{pzc} = 1/2(pk_1 + pk_2^{int})$) e estão registados na tabela 10 para as diferentes amostras.

Na figura 20 apresentam-se os valores da carga superficial de cada amostra em função do pH. Ao pH da água do rio as partículas apresentam uma carga superficial de cerca de -5 mol/kg .

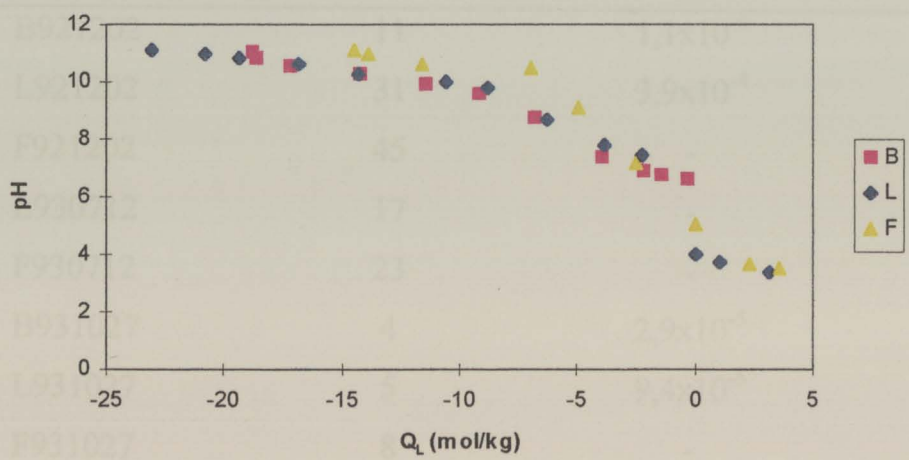


Figura 20 – Carga superficial em função do pH.

Na tabela 11 estão registados os valores de C_H relativos a todas as amostras, a concentração de sítios activos por unidade de área superficial ($C_H/As_{a.m.}$) e por mole de carbono orgânico (C_H/COP).

Os resultados da tabela 11 demonstram, mais uma vez, que a matéria orgânica antropogénica não é tão eficiente na adsorção de metais como a matéria orgânica natural. Embora as partículas B apresentem sempre maior concentração de carbono orgânico, apresentam menor número de sítios activos por mole de carbono orgânico. Por unidade de área superficial os valores também são menores para as amostras B.

Tabela 11 - Valores de C_H , $C_H/As_{a.m.}$ e C_H/COP para cada amostra.

Amostra	C_H (mol/kg)	$C_H/As_{a.m.}$ (mol/m ²)	C_H/COP
B921202	11	$1,1 \times 10^{-4}$	1,2
L921202	31	$3,9 \times 10^{-4}$	1,4
F921202	45	-	4,5
L930712	17	-	3,3
F930712	23	-	3,6
B931027	4	$2,9 \times 10^{-5}$	0,3
L931027	5	$9,4 \times 10^{-5}$	1,2
F931027	8	-	2,3
B991011	8	$3,1 \times 10^{-5}$	0,6
L991011	14	$1,3 \times 10^{-4}$	1,1
F991011	7	$4,8 \times 10^{-5}$	1,2

5.3 Caracterização química/ capacidade de adsorção

A figura 21 relaciona a concentração de centros activos nas superfícies com a concentração de carbono orgânico nas partículas.

Da análise da figura verifica-se, como já foi referido, um aumento de centros activos nas superfícies com o aumento do carbono orgânico das partículas. Os pontos que fogem a linearidade correspondem a amostras B, que por estarem sob o efeito de grande poluição devida ao esgoto doméstico, o aumento do carbono orgânico não produz aumento de sítios activos

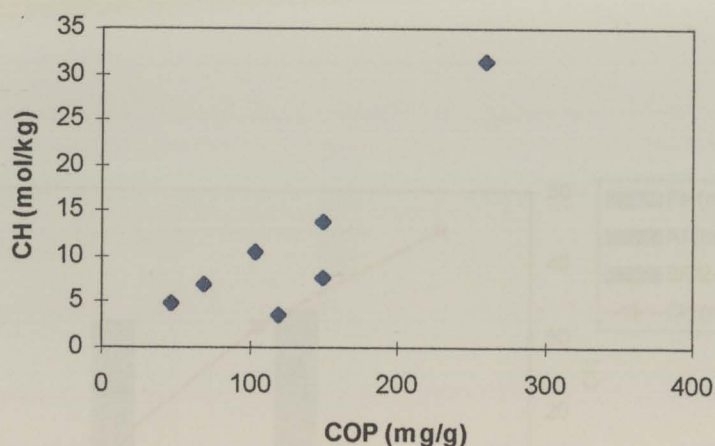


Figura 21 - Concentração de centros activos nas superfícies com a concentração de carbono orgânico nas partículas.

Nas figuras 22, 23, 24 e 25 relaciona-se a composição inorgânica das partículas com a concentração de centros activos nas superfícies.

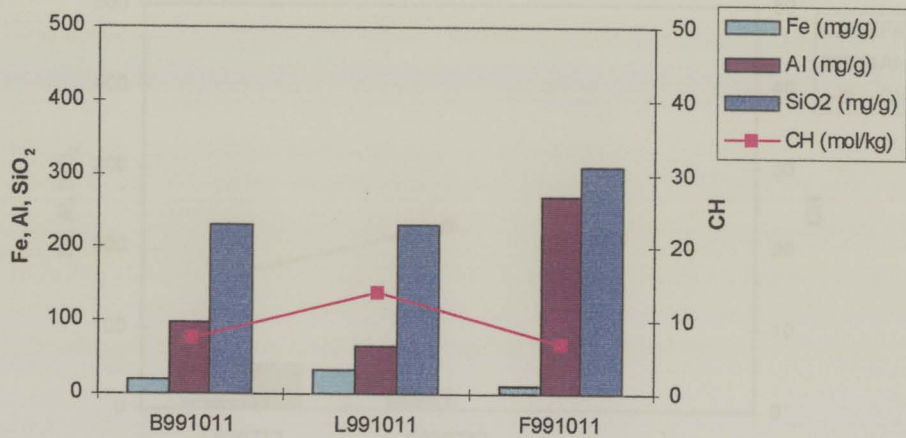


Figura 22 - Composição química das partículas vs. Concentração total de sítios activos. Amostragem 99.10.11.

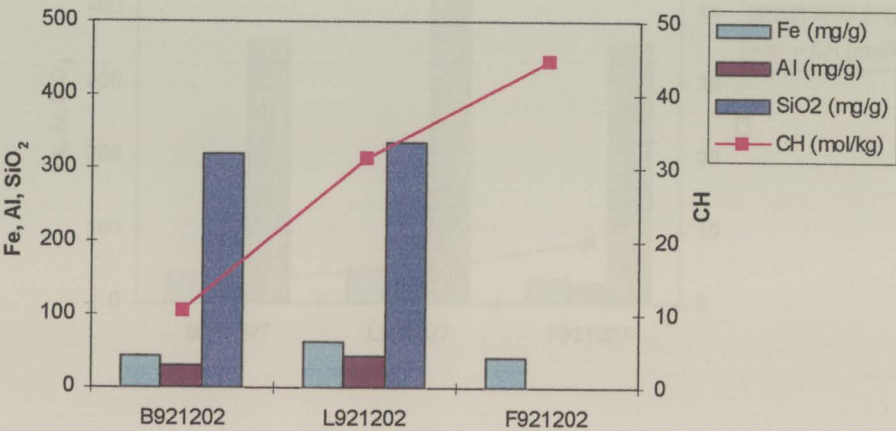


Figura 23 - Composição química das partículas vs. Concentração total de sítios activos. Amostragem 92.12.02.

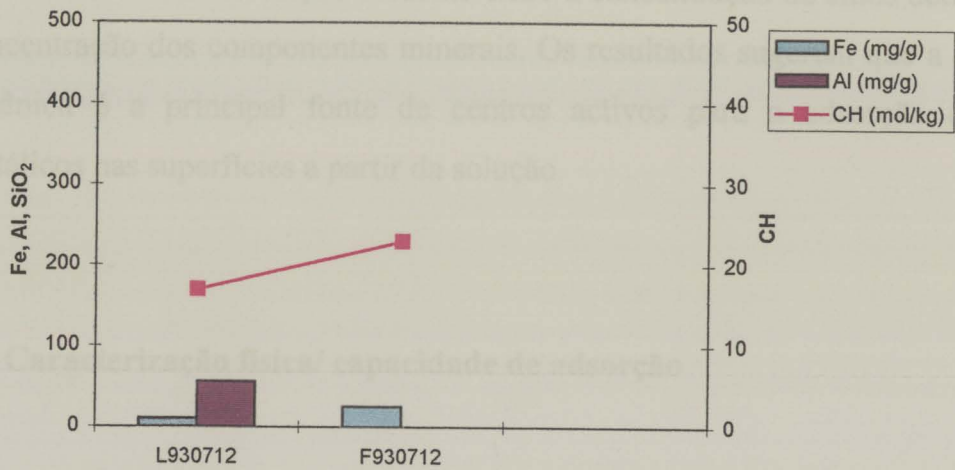


Figura 24 - Composição química das partículas vs. Concentração total de sítios activos. Amostragem 93.07.12.

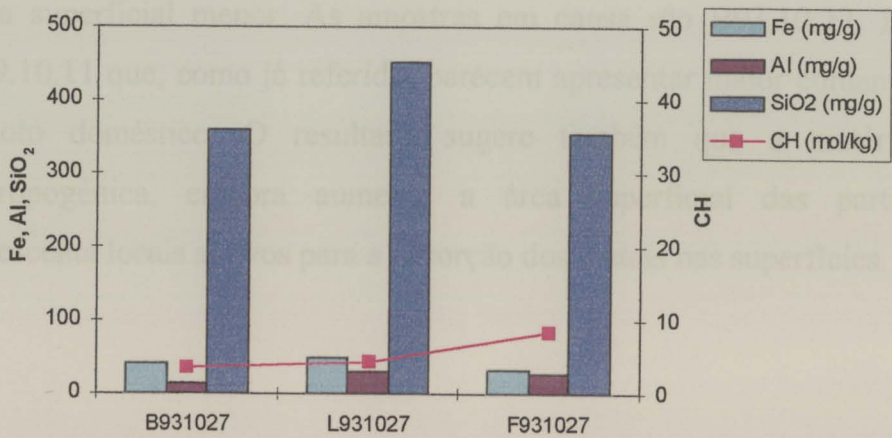


Figura 25 - Composição química das partículas vs. Concentração total de sítios activos. Amostragem 93.10.27.

Não há nenhuma correlação evidente entre a concentração de sítios activos e a concentração dos componentes minerais. Os resultados sugerem que a matéria orgânica é a principal fonte de centros activos para a adsorção de iões metálicos nas superfícies a partir da solução.

5.4 Caracterização física/ capacidade de adsorção

Na figura 26 relaciona-se a concentração total de sítios activos das superfícies com a área superficial das partículas, medida pelo método da adsorção de azul de metileno. Em geral, o aumento de área superficial traduz-se num aumento de locais activos. No entanto, para as partículas de maior área superficial isto não se verifica, o número de centros activos é comparável ao das partículas com área superficial menor. As amostras em causa são B93.10.27, B99.10.11 e F99.10.11 que, como já referido, parecem apresentar maior contaminação pelo esgoto doméstico. O resultado sugere também que a matéria orgânica antropogénica, embora aumente a área superficial das partículas, não acrescenta locais activos para a adsorção dos metais nas superfícies.

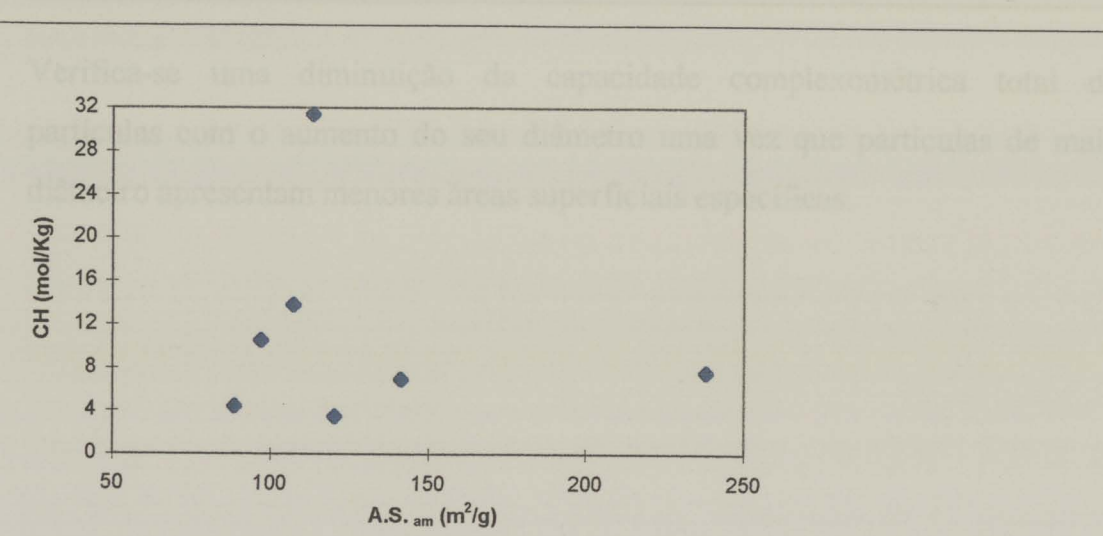


Figura 26 - Capacidade complexométrica total das partículas em função da área superficial

A figura 27 relaciona a concentração total de sítios activos das superfícies com o diâmetro das partículas. Foi seleccionado o diâmetro $d(<90\%)$ porque o valor do diâmetro médio tem um maior erro associado.

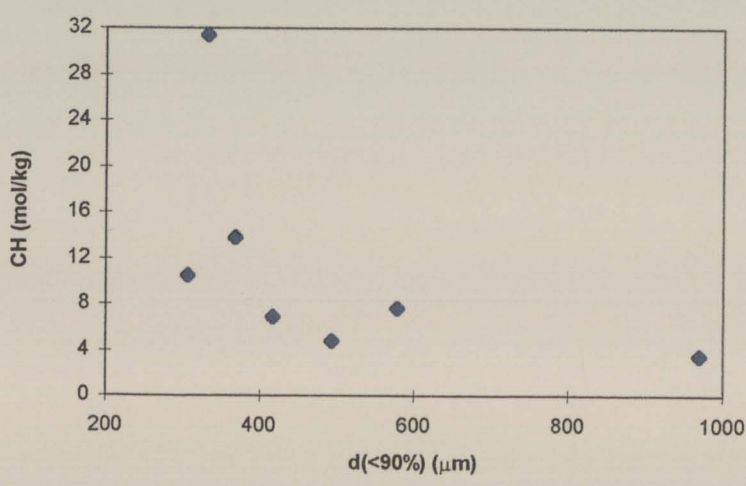


Figura 27 - Capacidade complexométrica total das partículas em função do seu diâmetro

Verifica-se uma diminuição da capacidade complexométrica total das partículas com o aumento do seu diâmetro uma vez que partículas de maior diâmetro apresentam menores áreas superficiais específicas.

6 CONCLUSÕES

Comparando os dados de caracterização das soluções da campanha realizada em 99.10.11, com os valores obtidos nas campanhas anteriores, para o mesmo sistema aquático, observa-se que há um aumento da contaminação por cobre.

Verifica-se uma maior homogeneidade da composição química ao longo do rio em campanhas realizadas em tempo chuvoso. Relativamente às campanhas realizadas em tempo seco é maior a diferença de composição nas três estações, verificando-se uma maior concentração de carbono orgânico em Braga, como consequência da entrada de esgoto doméstico a montante desta estação, associada a uma menor concentração de minerais.

Na determinação das áreas superficiais, pelos métodos BET e azul de metileno, obtêm-se maiores áreas pelo segundo método, concluindo-se que este é mais indicado para a determinação da área reactiva de partículas em suspensão porque devido ao tratamento a que as amostras foram sujeitas (liofilização) a matéria orgânica colmata as partículas, sendo a área determinada pelo método BET restrita apenas à “área externa” que é acessível pelas moléculas de azoto. Os estudos de adsorção de azul de metileno permitem que a área superficial acessível pelo adsorbato possa ser correctamente determinada.

Dos resultados de análise granulométrica conclui-se que, de um modo geral, encontram-se partículas de maior diâmetro em Braga, sendo esta diferença mais evidente em amostras realizadas em períodos secos. Pode-se ainda concluir que as partículas em Braga são menos densas que as restantes, uma vez que todas as amostras foram centrifugadas nas mesmas condições. A menor densidade das partículas em Braga está de acordo com a sua composição, maior conteúdo de matéria orgânica e consequentemente menor concentração de minerais.

Verifica-se ainda uma relação inversa entre a concentração de sítios activos por mole de carbono orgânico e a poluição, ou seja há uma maior concentração de sítios activos nas amostras da Foz, concluindo-se que a capacidade de adsorção de metais se dá preferencialmente em partículas biológicas naturais.

A concentração de minerais parece não influenciar a capacidade de adsorção das superfícies.

7 SUGESTÕES PARA TRABALHO FUTURO

Como continuação deste trabalho sugere-se:

- (i) Verificar se as fontes de contaminação decorrentes de descargas efectuadas para o rio Este já foram transferidas para a ETAR de Braga, cujo efluente é descarregado no rio Cávado.
- (ii) Repetir o estudo em condições de caudal conhecido.
- (iii) Prolongar o estudo de modo a verificar se há tendência de despoluição do rio Este, no que se refere a metais pesados.
- (iv) Determinar a influência das características físico-químicas na tendência para a coalescência que favorece a sedimentação e, por conseguinte, a remoção dos metais da solução.

8 BIBLIOGRAFIA

Achterberg, E. P., C.M.G. Berg, M. Boussermart, W. Davison, "Speciation and cycling of trace in Esthwaite Water: A productive English lake with seasonal deep-water anoxia", *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 61, 24, 5233-5253, 1997

Atkinson, F. Cheryl, G. L. Miller, N. G. Aumen, "Influence of season, size, and collection site on surface area of fine particulate matter in streams", *J. N. Am. Benthol. Soc.*, 12, 4, 410-417, 1993

Barker, N. W., H. G. Linge, "Methylene blue dye adsorption on sulphide minerals - Relevance to surface area measurement", *Hydrometallurgy*, 6, 311-326, 1981

Benjamin, M. M., J.O. Leckie, "Competitive adsorption of Cd, Cu, Zn, and Pb on amorphous iron oxyhydroxide", *Journal of Colloid and Interface Science*, 83, 2, 410-419, 1981

Benjamin, M. M., J.O. Leckie, "Effects of complexation by Cl, SO₄ and S₂O₃ on adsorption behavior of Cd on oxide surfaces", *Environ. Sci. Technol.*, 16, 162-170, 1982

Biscan, J., I.Rhebergen, M. Juracic, J.M. Martin and J.M. Mouchel, "Surface properties of suspended solids in stratified estuaries (Krka River estuary and Rhône River delta)", *Marine Chemistry*, 32, 235-252, 1991

Bolger, N. B., D. R. Dinger, J. E. Funk, "Classification of select clays using methylene blue and particle-crowding indices", *Ceram. Eng. Sci. Proc.*, 14, 206-211, 1993

Borkovec, M., Q. Wu, G. Degovics, P. Laggner, H. Sticher, "Surface area and size distributions of soil particles", *Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects*, 73, 65-76, 1993

Botelho, C., "Especiação de iões metálicos em três estações do rio Este em diferentes épocas do ano", Tese de Doutoramento, Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, 1998

Botelho, C., "Interacção de iões metálicos com ligandos dissolvidos e partículas em suspensão em águas naturais", Tese de Mestrado, Instituto Superior Técnico da Universidade de Lisboa, 1992

Botelho, C., Boaventura R., Simões Gonçalves M.L.S., L. Sigg, "Interaction of lead(II) with natural river water. Part II: particulate matter", *the Science of the Total Environment* 151, 101-112, 1994

Botelho, C., Boaventura R., Simões Gonçalves M.L.S., "Dissolved Pb(II) Speciation in a Polluted River", submitted to *Electroanalysis*

Chiou, C. T., J. F. Lee, S. A. Boyd, "The surface area of soil organic matter", *Environ. Sci Technol.*, 24, 1164-1166, 1990

Das, S. K., M. K. Chatterjee, "Specific surfaces and heat of adsorption of some Indian clays by dye-adsorption technique", *Bull. Mater. Sci.*, 16, 3, 205-211, 1993

Djafer, M., I. Lamy, M. Terce, "Interaction of metallic cations with the hydrous goethite surface", *Progr colloid Polym Sci* 79, 150-154, 1989

Dzombak, D.W., W. Fish, F.M.M. Morel, "Surface complexation modeling: Hydrous ferric oxide", Willey-Interscience, New York, 1990

Garnier, J.M., J.M. Martin, J.M. Mouchel, A. J. Thomas, "Surface reactivity of the Rhône suspended matter and relation with trace element sorption", *Marine Chemistry*, 36, 267-289, 1991

Grasserbauer, M., G. Friedbacher, H. Hutter, G. Stingeder, "Trends in surface and interface analysis", *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry* 346, 594-603, 1993

Greenland, D. J., "Interactions between humic and fulvic acids and clays", *Soil Science*, 111, 1, 34-41, 1971

Hart, R.T., "Uptake of trace metals by sediments and suspended particulates: a review", *Hidrobiologia* 91, 299-313, 1982

Horowitz, A. J., K. R. Lum, J. R. Garbarino, G. E. M. Hall, C. Lemieux, C. R. Demas, "Problems associated with using filtration to define dissolved trace element concentrations in natural water samples", *Environ. Sci. Technol.*, 30, 954-963, 1996

Johnson, B. B., "Effect of pH, temperature, and concentration on the adsorption of cadmium on goethite", *Environ. Sci Technol.*, 24, 112-116, 1990

Lead, J. R., J. Hamilton-Taylor, W. Davison, M. Harper, "Trace metal sorption by natural particles and coarse colloids", *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 63, 11, 1661-1670, 1999

Lee, Suen-Zone, L. Chang, H. Yang, C. Chen, M. Liu, "Adsorption characteristics of lead onto soils", *Journal of Hazardous Materials, A* 63, 37-49, 1998

Müller, B., L. Sigg, "Adsorption of lead(II) on the goethite surface: voltammetric evaluation of surface complexation parameters", *Aquatic sciences*, 52, 75, 1990

Müller, B., L. Sigg, "Interaction of trace metals with natural particle surfaces: comparison between adsorption experiments and field measurements", *Aquatic Sciences*, 52, 1990

Martin, J. M., J. M. Mouchel, P. Nirel, "Some recent developments in the characterization of estuarine particulates", *Wat. Sci. Tech.*, 18, 83-92, 1986

Meier, A., H. Gamsjager, "Characterisation of the surface of a new amorphous microporous silica", *Reactive Polymers*, 11, 155-163, 1989

Mota, A.M., M.M. Correia dos Santos, "Metal Speciation and Bioavailability in Aquatic Systems", Instituto Superior Técnico

Mouvet, C., A.C.M. Bourg, "Speciation (including adsorbed species) of copper, lead, nickel and zinc in the Meuse River", *Water Res.*, 17, 6, 641-649, 1983

-
- Newman, M. E., M. Filela, Y. Chen, J.C. Nègre, d. Perret, J. Buffle,
“submicron particles in the Rhine River-II. Comparison of field observations
and model predictions”, *Water Research*, 28, 107-118, 1994
- O'Connor, D. J. , J. P. Connolly, “The effect of concentration of adsorbing
solids on the partition coefficient”, *Water Research*, 14 , 1517-1523, 1980
- Ochs, M., “Coordinative and Hydrophobic interaction of humic substances
with aquatic surfaces”, ph. D. Thesis, Swiss Federal Institute of Technology;
Zürich, Switzerland, 1991
- Osaki, S., T. Miyoshi, S. Sugihara and Y. Takashima, “adsorption of Fe(II),
Co(II) and Zn(II) onto particulates in fresh waters on the basis of the surface
complexation model. I. Stabilities of metal species adsorbed on particulates”,
The Science of the Total Environment, 99, 105-114, 1991
- Paalman, M. A.A., C.H. Van Der Weijden, J. P. G. Loch, “Sorption of
cadmium on suspended matter under estuarine conditions; Competition and
complexation with major sea-water ions”, *Water, Air, and Soil Pollution*, 73,
49-60, 1994
- Perhrsson, L., I. Folke, A. Johansson, “Acid-base titration by stepwise additions
of equal volumes of titrant with special reference to automatic titration-I”,
Talanta, 23, 769, 1976
- Perret, D., M. E. Newman, J. C. Nègre, Y. Chien, “Submicron particles in the
Rhine River-I. Physico-chemical characterization”, *Water Research*, 28, 1, 91-
106, 1994

Rodda, D. P., B. B. Johnson, J. D. Wells, "The effect of temperature and pH on the adsorption of copper(II), lead(II), and Zinc(II) onto goethite", *Journal of colloid and Interface Science* 161, 57-62, 1993

Sigg, Laura, "Metal Transfer Mechanism in Lakes; The Role of Settling Particles", *Aquatish Chemie II*, 24, 1991

Sigg, Laura, "Metal transfer mechanisms in lakes; the role of settling particles", *Aquatische Chemie II*, 24, 1991

Sigg, Laura, "Surface Chemical Aspects of the Distribution and Fate of Metal ions in Lakes", *Aquatic Surface Chemistry, Chemical Processes at the Particle, water Interface*, W. Stumm Ed., Wiley Interscience, New York, 1987

Simões Gonçalves, M.L.S., "Métodos Instrumentais para Análise de Soluções", *Fundação Calouste Gulbenkian*, Lisboa, 1983

Stumm, W., J.J. Morgan, "Aquatic Chemistry", *Environmental Science and Technology*, 1996

Taylor, J. H., L. Giusti, W. Davison, W. Tych. C.N. Hewitt, "Sorption of trace metals (Cu, Pb, Zn) by suspended lake particles in artificial (0,005M NaNO₃) and natural (Esthwaite water) freshwaters", *Colloids and Surfaces, A: Physicochemical and Engineering Aspects* 120, 205-219, 1997

Tewari, B.B., D. Mohan, Kamaluddin, S.K. Srivastava, "Determination of specific surface area of copper, zinc, stannous and molybdenum ferrocyanides by dye adsorption", *Indian Journal of Chemical Technology*, 2, 113-114, 1995

Thompson, M. L., H. Zhang, M. Kazemi, J. A. Sandor, "Contribution of organic matter to cation exchange capacity and specific surface area of fractionated soil materials", *Soil Science*, 148, 4, 250-257, 1989

Wang, f., j. Chen, "Modelling sorption of trace metals on natural sediments by surface complexation model", *Environ. Sci. Technol.*, 31, 448-453, 1997

Anexo A

Dados de caracterização das partículas existentes no laboratório, Botelho (1998).

Tabela A1 - Caracterização da matéria em suspensão recolhida em cada estação na amostragem 921202.

Parâmetros	Estação		
	<u>B</u>	<u>L</u>	<u>F</u>
SS (mg/l)	65,0	14,0	10,0
COP (mg/g)	104,5	259,4	118,1
Fe (mg/g)	42,0	61,4	41,2
Mn (mg/g)	0,609	2,538	3,310
Al (mg/g)	31,0	42,0	-
SiO ₂ (mg/g)	320	335	-
Pb (mg/g)	0,489	0,580	0,525
Cu (mg/g)	1,865	1,879	1,120
Cd (µg/g)	4,39	6,79	4,22
Zn (mg/g)	4,031	3,696	2,625
CH (mol/kg)	10,5	31,4	44,6

Tabela A2 - Caracterização da matéria em suspensão recolhida em cada estação na amostragem 930712.

Parâmetros	Estação		
	<u>B</u>	<u>L</u>	<u>F</u>
SS (mg/l)	19,0	4,00	3,50
COP (mg/g)	309,0	61,0	76,8
Fe (mg/g)	3,21	10,2	25,7
Mn (mg/g)	0,232	0,975	1,114
Al (mg/g)	19,9	56,4	
SiO ₂ (mg/g)	340	-	-
Pb (mg/g)	0,146	0,049	0,302
Cu (mg/g)	1,330	2,730	2,260
Cd (µg/g)	9,74	<1,0	1,55
Zn (mg/g)	3,945	5,760	11,20
CH (mol/kg)	-	17	23

Tabela A3 - Caracterização da matéria em suspensão recolhida em cada estação na amostragem 931027.

Parâmetros	Estação		
	B	L	F
SS (mg/l)	10,0	54,9	12,4
COP (mg/g)	120,2	47,27	42,30
Fe (mg/g)	39,5	49,3	32,3
Mn (mg/g)	0,595	0,140	1,161
Al (mg/g)	14,4	29,8	27,9
SiO ₂ (mg/g)	360	452	354
Pb (mg/g)	<0,002	0,133	0,638
Cu (mg/g)	2,587	0,387	1,077
Cd (µg/g)	<1,0	1,0	1,96
Zn (mg/g)	5,925	1,369	3,184
CH (mol/kg)	3,5	4,4	8,3

Anexo B

Resultados obtidos pelo aparelho de análise superficial pelo método BET (ASAP 2000 da Micromeritics).

Na tabela B1 apresentam-se os resultados obtidos para o traçado da isotérmica de adsorção de azoto da amostra Braga 921202, e nas tabelas B2 e B3 os resultados da determinação da área específica pelo método BET para a mesma amostra. Nas figuras B1 e B2 são apresentadas as respectivas curvas.

Tabela B1 - Análise da superfície específica da amostra Braga 921202

Pressão relativa	Pressão (mmHg)	Volume adsorvido (cm ³ /g)	Tempo de ensaio (h:min)	Pressão de saturação (mm Hg)
			0:43	771,278
0,0676	52,129	1,5077	0:45	
0,0913	70,436	2,0066	0:47	
0,1141	88,019	2,4716	0:48	
0,1370	105,654	2,8547	0:50	
0,1590	122,616	3,2173	0:52	
0,1786	137,769	3,6103	0:53	
0,2183	168,384	4,2485	0:55	
0,2681	206,757	4,9855	0:57	
0,3179	245,181	5,7013	0:58	
0,3678	283,708	6,4557	1:00	
0,4665	359,781	7,6411	1:02	

0,5655	436,164	9,0535	1:03
0,6651	512,961	10,4967	1:05
0,7549	582,207	11,8797	1:07
0,8161	629,423	12,7625	1:09
0,8567	660,763	13,8039	1:10
0,8914	687,499	15,1593	1:12
0,9213	710,616	16,8489	1:14
0,9417	726,285	18,6562	1:16
0,9677	746,351	22,4095	1:17
0,9845	759,331	28,0176	1:20
0,9954	767,709	39,1872	1:26
0,9745	751,626	33,8281	1:28
0,9673	746,041	30,8973	1:30
0,9597	740,197	28,3160	1:32
0,9517	734,043	25,8077	1:34
0,9395	724,631	22,9014	1:36
0,9240	712,684	20,2610	1:38
0,9038	697,118	17,9065	1:40
0,8745	674,519	15,7319	1:42
0,8395	647,523	14,0093	1:44
0,7996	616,701	12,8003	1:46
0,7407	571,296	11,4374	1:48
0,6518	502,722	10,3060	1:50
0,5519	425,666	8,7254	1:51
0,4511	347,887	7,3894	1:53
0,3504	270,263	5,9398	1:55
0,2506	193,259	4,3607	1:57
0,1400	107,981	2,5081	1:59

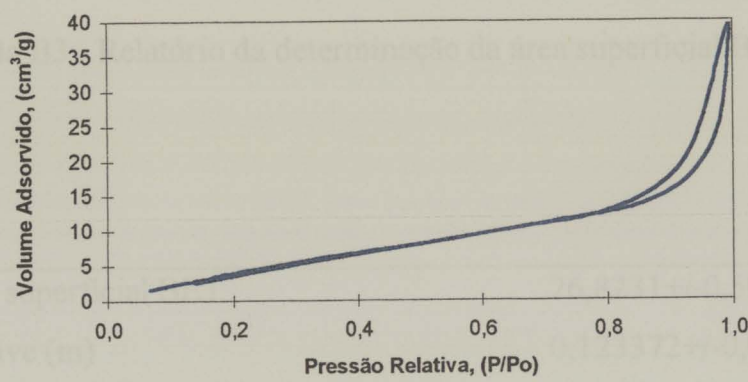


Figura B1- Isotérmica de adsorção e dessorção de azoto.

Tabela B2 - Valores usados na linearização da equação BET

Pressão relativa	Volume adsorvido (cm ³ /g)	1/(VA(P0/P-1))
0,0913	2,0066	0,050086
0,1590	3,2173	0,058754
0,2183	4,2485	0,065739

Tabela B3 - Relatório da determinação da área superficial BET

Area superficial BET	26,8231+/-0,5029 m ² /g
Declive (m)	0,123372+/-0,003003
Ordenada na origem (b)	0,038921+/-0,000494
C	4,169766
VM	6,161689 cm ³ /g
Coeficiente de correlação	9,99704 E-01

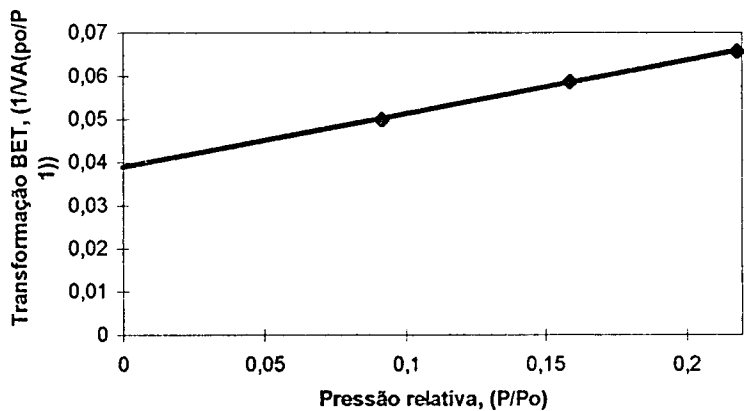


Figura B2 - Recta de determinação da área específica pelo método BET





FACULDADE DE ENGENHARIA
UNIVERSIDADE DO PORTO

BIBLIOTECA



0000064481