



Hidrogenoquímica de Contaminantes Inorgânicos

Dr. Reginaldo Bertolo
GSA 0423 - Hidrogenoquímica
Instituto de Geociências

Sumário

- 1 – Adsorção e Troca Iônica**
- 2 – Diagramas Eh-pH**
- 3 – Comportamento geoquímico de metais**

Bibliografia

- 1 – Deutsch, 1997 – Groundwater Geochemistry – Fundamentals and Applications to Contamination
- 2 – Drever, 1997 – Geochemistry of Natural Waters

Metals e Semi-metals Poluentes Prioritários

- **Cátions**

- Cr^{III}, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Mo, Ag, Cd, Sb, Ba, Hg, Tl, Pb, U

- **Ânions**

- Cr^{VI}, As, Se

Metals e Semi-metals Poluentes Prioritários

	Granito	Basalto	Folhelho	Arenito	Calcário	RBSL Solo	Rios	Oceano	RBSL Água
Cr ^{III}	10	170	90	35	11	120k	1	0.2	16k
Cr ^{VI}						0.29			0.03
Mn	450	1500	850	50	1100	1800	8	0.2	320
Fe	↑	↑	↑	↑	↑	55k	40	2	11k
Co	4	48	19	0.3	0.1	23	0.2	0.05	4.7
Ni	10	130	68	2	20	1500	2	0.5	300
Cu	20	87	45	2	4	3100	7	0.5	620
Zn	50	105	95	16	20	23k	30	2	4700
As	2	2	13	1	1	0.39	2	3	0.045
Se	0.05	0.05	0.6	0.05	0.9	390	0.2	0.1	78

Concentrações típicas em rocha (ppm) e em água (ppb) (Drever, 1997)
Padrão ambiental baseado em risco USEPA

Metais e Semi-metais Poluentes Prioritários

	Granito	Basalto	Folhelho	Arenito	Calcário	RBSL Solo	Rios	Oceano	RBSL Água
Mo	1	1.5	2.6	0.2	0.4	390	0.5	10	78
Ag	0.04	0.1	0.07			390	0.3	0.04	71
Cd	0.13	0.2	0.3		0.03	70		0.05	6.9
Sn	0.2	0.1	1	0.4	0.3	31	1	0.3	6
Ba	600	330	580		10	15k	50	10	2900
Hg	0.03	0.01	0.4	0.03	0.04	10	0.07	0.03	0.63
Tl	1.5	0.2	1.4	0.8		0.78		<0.01	0.16
Pb	17	6	20	7	9	400	1	0.03	10*
U	3	1	4	2	2	230	0.1	3.3	47

Concentrações típicas em rocha (ppm) e em água (ppb) (Drever, 1997)
Padrão ambiental baseado em risco USEPA

Metais e Semi-metais Poluentes Prioritários

- Em geral, encontram-se em **minerais pouco solúveis**
 - óxidos, hidróxidos
 - sulfetos (Cu, Zn, Mo, Ag, As, Hg, Pb, Mn, Fe)
 - Acessórios em zircão, apatita, monazita
- **Atividades humanas** os mobilizam para a água
 - Mineração, efluentes industriais, siderurgia, combustíveis fósseis, aterros de resíduos, etc.

Metais e Semi-metais Poluentes Prioritários

- Os metais prioritários (PPM) são atenuados no aquífero por processos de **adsorção / troca iônica, precipitação e reações de oxidação-redução**
- Podem ser mobilizados por complexação com matéria orgânica dissolvida (Cu, Pb, Zn, Cd)
- Eles ocorrem geralmente em baixas concentrações (poucos ppm ou menos)
- Seu comportamento na água é governado pela química global da água – constituintes maiores dissolvidos, pH e condições redox

Reações de Adsorção

- **Adsorção**
 - É o processo de aderência de espécies dissolvidas numa solução na superfície de substâncias sólidas
 - Ocorre por conta do déficit em cargas elétricas que os sólidos possuem, devido a irregularidades em sua estrutura cristalina
 - Em geral, as superfícies são carregadas negativamente (> possibilidade de adsorção de cátions)

Adsorção

- Todas as substâncias sólidas possuem alguma capacidade de adsorção. Os sólidos com maior área específica adsorvem mais
 - Principais sólidos adsorventes:
 - Argilominerais
 - Óxidos e hidróxidos de ferro e alumínio
 - Matéria Orgânica

Adsorção e Troca Iônica

- A Capacidade de Troca de Cátions (CTC) caracteriza a capacidade de adsorção do mineral por **compostos inorgânicos**

Propriedade	Montmorilonita	Ilita	Caulinita	Humus
Tamanho (μm)	0,01-1.0	0,1-20	0,1-5,0	
Área (m^2/g)	600-800	100-200	5-20	
CTC (meq/100g)	80-100	15-40	3-15	~ 200

(Deutsch 1997)

Adsorção

• Afinidade de adsorção

- Espécies de maior valência e menor raio iônico hidratado são preferenciais na adsorção



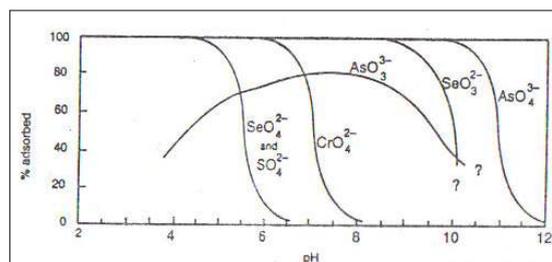
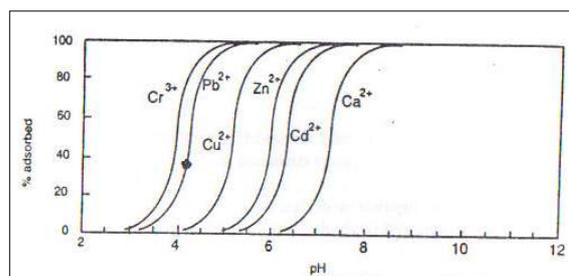
- É um importantíssimo processo de retenção de metais pesados

- Ordem de afinidade de alguns metais divalentes



Adsorção

- adsorção de cátions e ânions em hidróxido de ferro em função do pH



Drever, 1997

Adsorção

- **Coefficiente de Adsorção do Solo (Kd)**

- Mede a afinidade de um composto químico em ser fixado na superfície de partículas de solo
- Para solutos em baixas concentrações, a partição água-solo é expressa como:

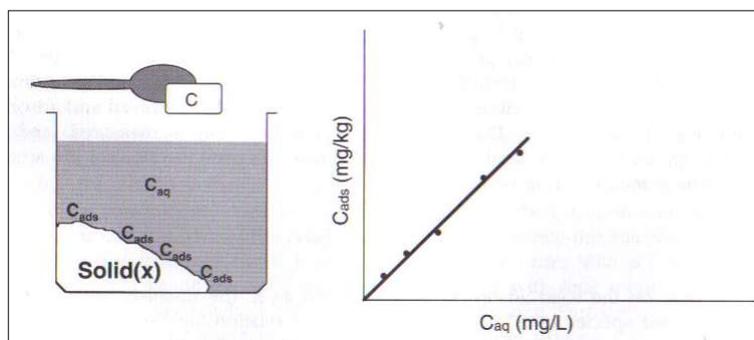
$$K_d = S / C$$

- K_d = coeficiente de partição (L/kg)
- S = concentração de contaminante adsorvido (mg/kg)
- C = concentração de equilíbrio na água (mg/L)

Adsorção

- **Coefficiente de Adsorção do Solo (Kd)**

Obtém-se através de experimentos em laboratório (*Batch test*)



Deutsch, 1997

Adsorção

- Em geral, os contaminantes deslocam-se em velocidades menores que a velocidade de fluxo advectivo da água subterrânea, devido aos fenômenos da adsorção
- O fator de retardação é obtida do relação:

$$R = V_{\text{água}} / V_{\text{contaminante}}$$

Adsorção

- O K_d (coeficiente de partição solo/água) pode ser utilizado para obter o fator de retardação da pluma de contaminação

$$R = 1 + (\rho_b/n) K_d$$

Onde: ρ_b é a densidade do solo e

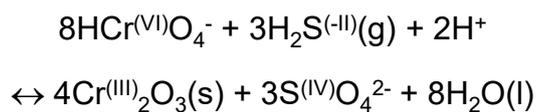
n é a porosidade total

Reações Redox

- Metais e semi-metais podem ocorrer em um estado de valência
 - Pb^{+2} , Cu^{+2} , Zn^{+2} , Cd^{+2} , Al^{+3}
- Ou em vários estados de valência
 - $\text{Fe}^{+2}/\text{Fe}^{+3}$, $\text{Mn}^{+2}/\text{Mn}^{+4}$, $\text{Cr}^{+3}/\text{Cr}^{+6}$, $\text{As}^{+3}/\text{As}^{+5}$,
 $\text{Hg}^0/\text{Hg}^+/\text{Hg}^{+2}$

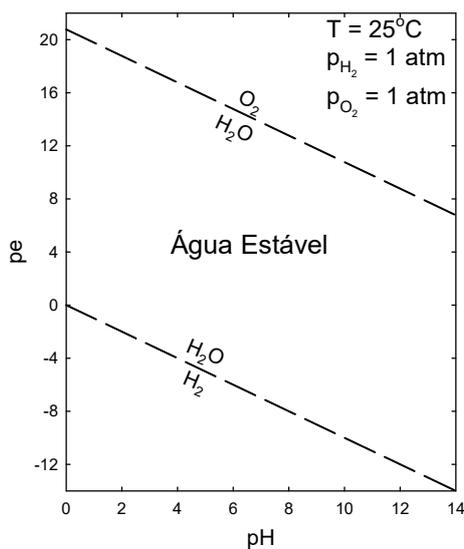
Importância de reações redox – Controle de mobilidade de metais

- Alguns metais são mais solúveis (móveis) em um estado de oxidação que em outro
- Exemplo: Cr(VI) é mais móvel (e mais tóxico) que Cr(III).



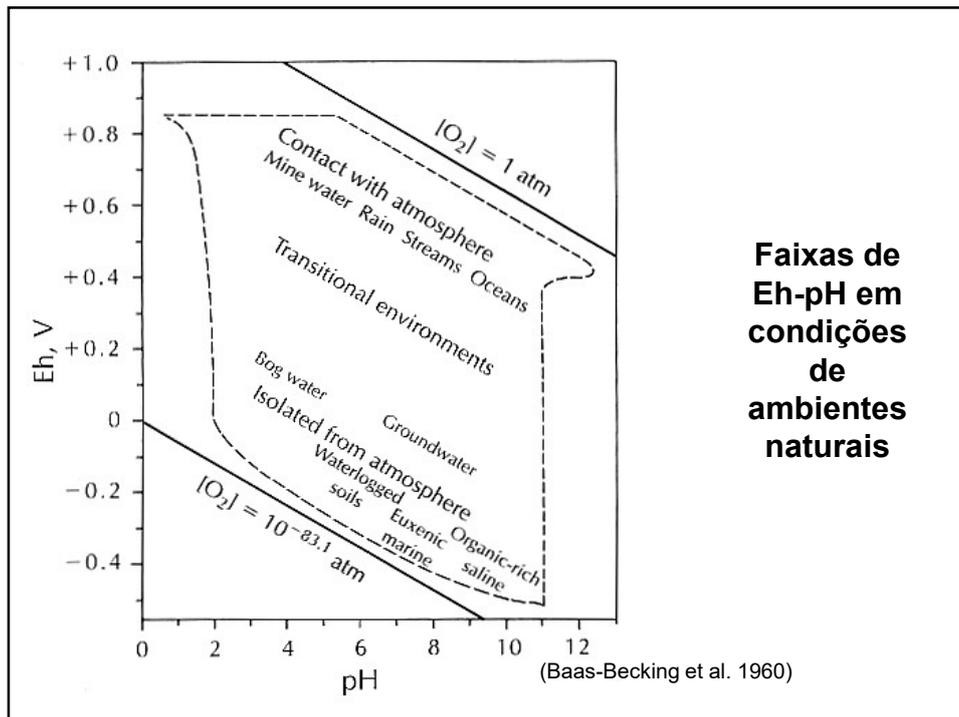
Diagramas pe-pH (Eh-pH)

- Diagramas que mostram as relações entre espécies e fases oxidadas e reduzidas
- Úteis para descrever relações gerais, mas dificuldades na obtenção de valores de Eh no campo não devem ser esquecidas
- Construídos pela plotagem de linhas que representam equilíbrio entre espécies/fases e que delimitam campos de estabilidade



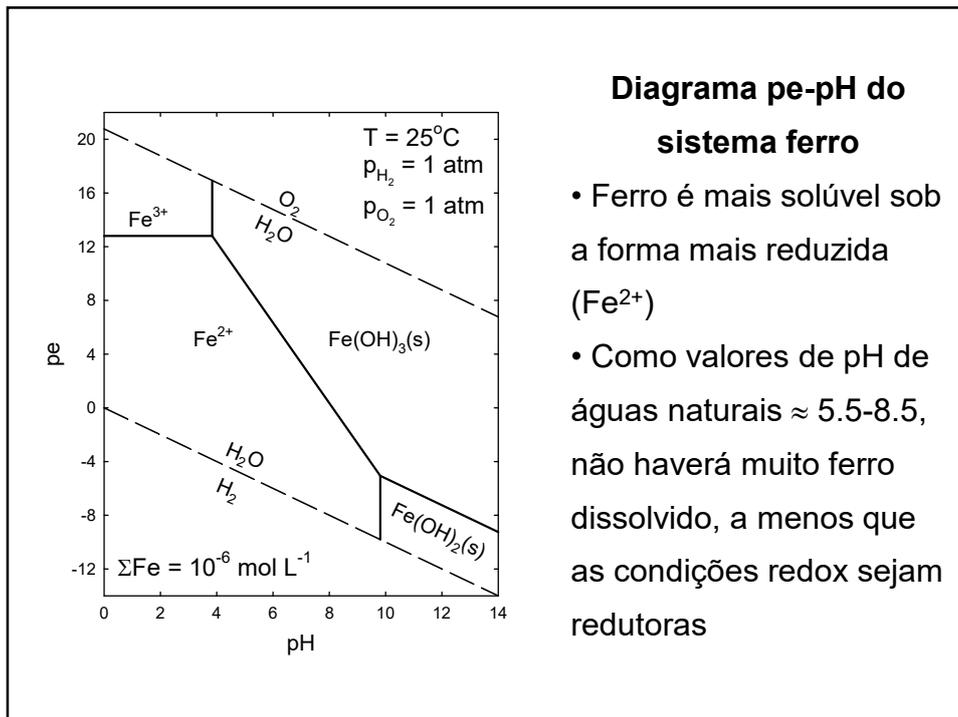
Estabilidade da água

- Acima da linha do topo: água é oxidada para O_2
- Abaixo da linha da base: água é reduzida para H_2
- Nenhuma água natural é estável fora destes limites



Ferro

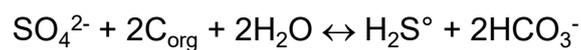
- 3º elemento mais abundante, mas raro na água
- Fe^{+3} mais comum – insolúvel ($\text{Fe}(\text{OH})_3$)
- Ambientes de baixo pH e Eh – dissolvido como Fe^{+2}
- Ocorrência de Fe^{+2} e O_2 é incompatível
- Precipitação de ferro em poços é a transformação do Fe^{+2} dissolvido na água em $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{OH})_3$ em precipitado, sendo a reação catalisada por ação de bactérias

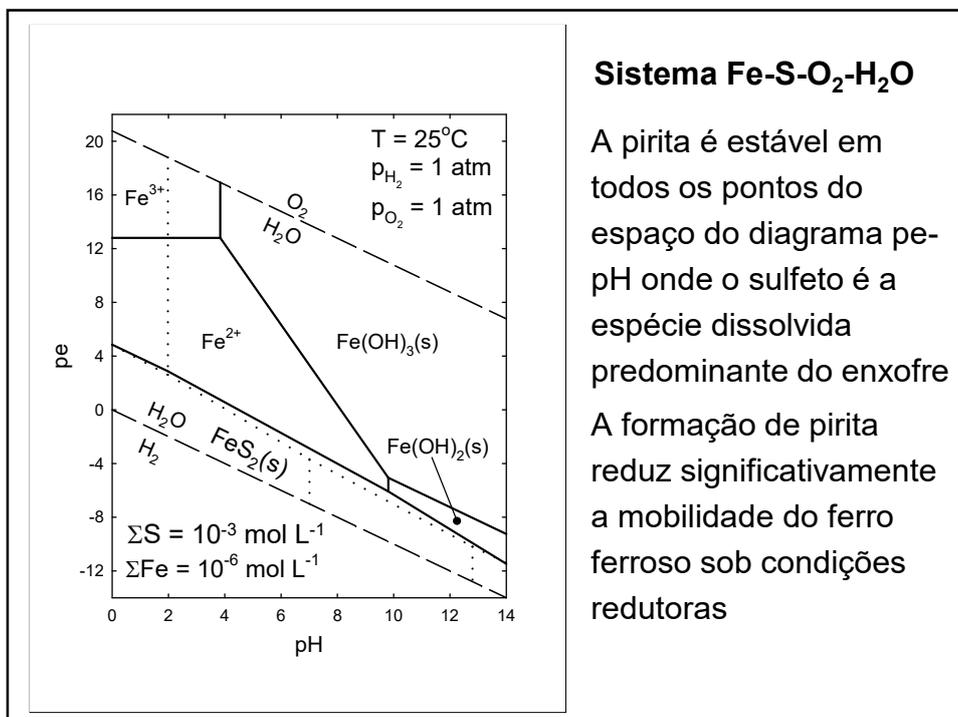
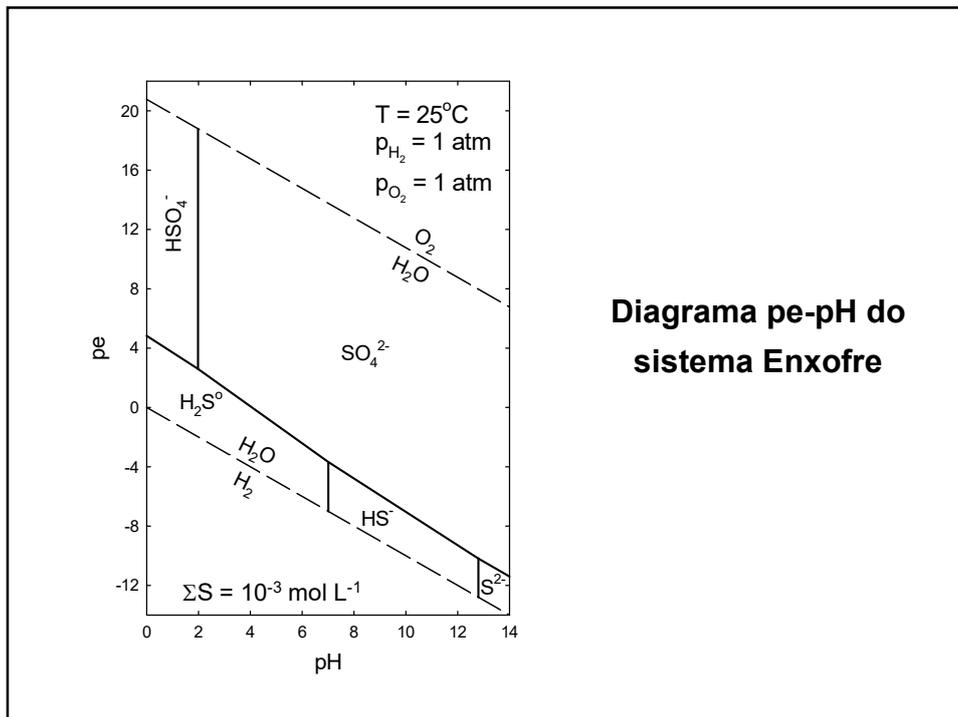


- Ferro é mais solúvel sob a forma mais reduzida (Fe^{2+})
- Como valores de pH de águas naturais $\approx 5.5-8.5$, não haverá muito ferro dissolvido, a menos que as condições redox sejam redutoras

Enxofre

- Águas naturais possuem pouco sulfato
- Fontes: dissolução gipso, oxidação pirita, água do mar, chuva ácida, fertilizantes
- Em contato com matéria orgânica, ocorre a redução do sulfato



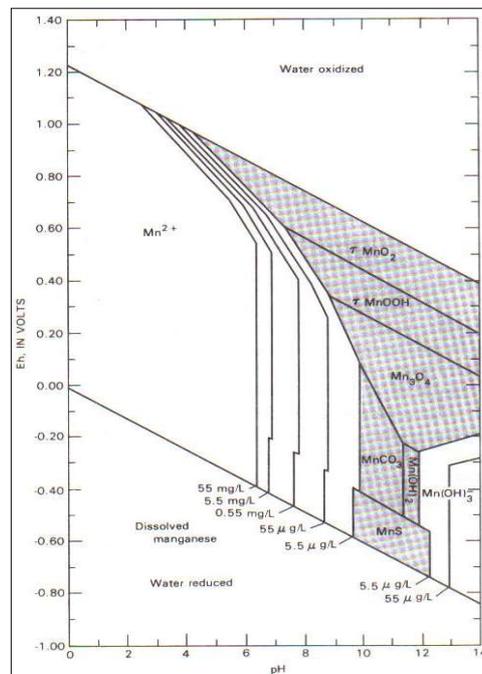


Manganês

- Possui três estados de valência: +2, +3 e +4
- Geoquímica semelhante ao do ferro (acompanha o ferro em muitas circunstâncias)
- Formas mais oxidadas são insolúveis
- Todo Mn dissolvido está na forma bivalente
- Pode formar precipitados indesejáveis mesmo em baixas concentrações

Manganês

- Diagrama Eh-pH do sistema Manganês (sólidos e dissolvidos)
- (T = 25°C, 1atm, $a_S = 96$ mg/L, $\text{CO}_2 = 61$ mg/L)



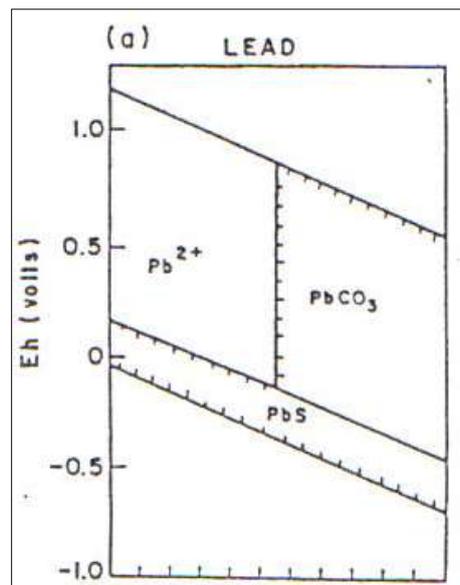
Hem, 1985

Chumbo

- É intensamente imobilizado pelo solo por adsorção (matéria orgânica e óxidos de ferro e manganês)
- Precipitação de minerais (sulfetos, carbonatos e hidróxidos) também controla mobilidade
- É tóxico (solo raso é via de contaminação por ingestão)

Chumbo

- Diagrama Eh-pH dos sistemas Chumbo
- Elevadas concentrações na área fonte tornam o Pb móvel
- Pode formar complexos orgânicos mais móveis



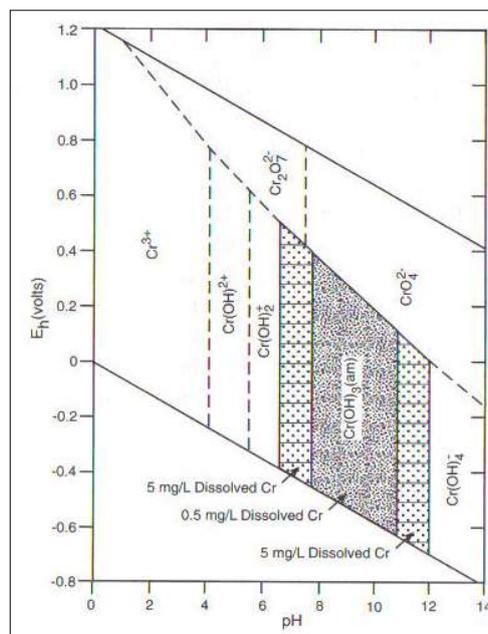
Cherry, 1984

Cromo

- Cr^{3+} é insolúvel (forma $\text{Cr}(\text{OH})_3$) e é o estado redox mais estável em condições ambientais
- Cr^{6+} é mais solúvel, mais móvel e mais tóxico
- Cr^{6+} adsorve em solo (como ânion CrO_4^{-2}), porém menos que o cátion Cr^{3+}

Cromo

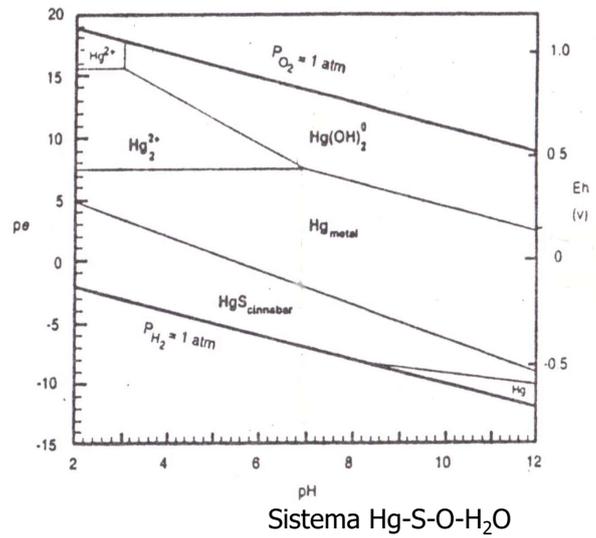
- Diagrama Eh-pH do sistema Cromo



Deutsch, 1997

Mercúrio

- Em condições redutoras, o Hg é transformado por microorganismos em metil-mercúrio
- CH_3Hg e $(\text{CH}_3)_2\text{Hg}$
- Muito tóxico e bioacumulador



Drever, 1997