

Norbert Mieleky

Depto. de Química da Pontifícia Universidade Católica - PUC/RJ
R. Marquês de São Vicente, 225 - 22453 Rio de Janeiro, Brasil.

ABSTRACT: CHEMICAL SPECIATION AND TRANSPORT OF POLLUTENTS IN
WATER: THE IMPORTANCE OF PARTICULATE MATTER.

Based on experimental results obtained in groundwaters from two geological sites and on literature data, the role of particulate matter (macroscopic and colloidal) on the transport of pollutants will be discussed. Techniques for the separation of particulate matter from water will be critically reviewed and the importance of hydrous ferric oxides and humic compounds as carriers for trace elements will be emphasized.

INTRODUÇÃO

A migração de elementos poluentes na geosfera depende dos seus estados físico-químicos nas águas e das conseqüentes interações desta fase móvel com superfícies minerais expostas e normalmente consideradas imóveis. Este sistema, de duas fases, pode ser uma simplificação não válida, quando uma fração significativa dos poluentes estiver associada a partículas móveis, inorgânicas e/ou orgânicas. Estas partículas podem concentrar poluentes por sorção e aumentar, potencialmente, a sua mobilidade em rochas fraturadas, fissionadas e/ou porosas¹. Evidências experimentais para este mecanismo de transporte foram encontradas na natureza²⁻⁵. Em recente artigo, McCarthy e Zachara⁶ chamaram a atenção sobre a grande falta de informações sobre o papel de colóides no transporte de metais-traço, tanto do ponto de vista experimental (p.ex., amostragem de colóides sem a introdução de artefatos pelo próprio processo de filtração), como do ponto de vista teórico (p.ex., modelagem dos dados). Baseando-se em resultados obtidos em águas de profundidade de dois depósitos radioativos ("Morro do Ferro" e Mina de Urânio "Osamu Utsuni", ambos em Minas Gerais), serão apontadas neste artigo, algumas das problemáticas relacionadas com a presença de material particulado em águas naturais. Informações mais detalhadas sobre o assunto em geral, e os sítios estudados, em especial, foram apresentados anteriormente^{7,8}.

MATERIAL PARTICULADO EM ÁGUAS

Define-se, geralmente, como material particulado em águas, aquela fração de sólidos em suspensão, retidos por um filtro de membrana de 0,45 μm , enquanto que o "filtrado" deste processo contém os chamados "íons dissolvidos". Esta definição, ainda hoje encontrada em muitos trabalhos, é puramente operacional, pois existe ampla evidência da existência de partículas com diâmetros menores em águas, seja de natureza inorgânica (p.ex., argilas e outros silicatos; oxihidratos de Fe, Al, Mn) e/ou orgânica (p.ex., bactérias, polissacarídeos, compostos húmicos)⁹. É conhecido também, que algumas destas espécies particuladas de dimensões sub-micrométricas, devido a sua considerável área superficial e densidade de sítios ativos, possuem alta capacidade de sorção (complexação, troca iônica) para íons metálicos e outras espécies⁹. Por isso, uma fração variável da concentração "total" de um determinado elemento, que possuir afinidade para estes sítios de sorção, estará sempre associada ao material particulado (macroscópico e microscópico). Os íons metálicos polivalentes, com elevado potencial iônico e forte tendência à hidrólise, são os que mais fortemente se associam ao material particulado. A tendência para "partição" de uma espécie entre as duas fases (sólida e aquosa) é, frequentemente, apresentada como coeficiente de distribuição K_d (em ml/g), que não deve ser confundida com uma constante termodinâmica de equilíbrio, pois, depende de muitos parâmetros experimentais, raramente conhecidos para os sistemas naturais. Apesar das restrições na utilização do K_d , o mesmo pode ser útil para avaliar a importância de um determinado material em suspensão, na concentração e possível trans-

porte de um poluente. Valores de K_d entre 10^5 e 10^7 ml/g foram reportados, por exemplo, para U, Th e ETR's, indicando que a concentração destes elementos no material particulado (geralmente constituído de oxihidratos de Fe-III) era centenas de milhares de vezes maior do que nas águas pré-filtradas (<0,45 μm) correspondentes^{9,10,11}.

A associação de um íon metálico às partículas em suspensão pode ocorrer de forma quase irreversível¹², fazendo com que aquela fração apresente propriedades químicas e de transporte muito distintas, quando comparada com a fração em "solução verdadeira" (<1-1,5 nm) e considerada como a quimicamente mais reativa ("lábil"). Por isso, deve-se tomar o maior cuidado de distinguir, se possível, entre as duas frações, quando se visa interpretações a respeito da mobilidade de um determinado poluente e da sua reatividade química (toxicológica). Procedimentos experimentais corriqueiros, p.ex., o da filtração de águas em membrana de 0,45 μm e a posterior acidificação do filtrado (preservação da amostra), podem levar a resultados errôneos, quanto à "solubilidade" de um determinado elemento em águas naturais. Os erros são causados, frequentemente, pela dissolução do material particulado (que atravessa o filtro de 0,45 μm) e/ou a desorção dos metais associados a(s) fase(s) sólida(s). Uma revisão crítica das concentrações reportadas para elementos pouco solúveis em águas seria, portanto, oportuna, uma vez que deve-se suspeitar que as mesmas são, em alguns casos, ordens de grandeza superiores quando comparadas com as solubilidades calculadas a partir de modelagens geoquímicas.

Devido a alta capacidade de sorção do material particulado para determinados íons metálicos ou outras espécies inorgânicas e/ou orgânicas, o mesmo exerce um papel determinante na transferência das "espécies dissolvidas" (e, eventualmente, tóxicas) para fases sólidas (sedimentos), e desta forma, este processo pode contribuir para a despoluição de um sistema aquático. Entretanto, a migração subterrânea de poluentes via partículas macroscópicas (>0,45 μm) não parece muito provável em rochas porosas e solos, devido a predominância de poros com menor diâmetro neste tipo de ambiente^{8,9}.

PARTÍCULAS COLOIDAIS EM ÁGUAS

As afirmações feitas, anteriormente, quanto à importância do material particulado macroscópico (>0,45 μm) no comportamento de íons metálicos em águas, se aplicam, em grande parte, também, a partículas coloidais de dimensões submicrométricas ou nanométricas. Entretanto, os dados disponíveis são mais escassos e menos seguros, devido às dificuldades experimentais inerentes a separação de colóides por ultrafiltração e a caracterização físico-química dos mesmos. Entre os problemas mais importantes podem ser citados: (1) a produção "artificial" de colóides, como conseqüência de alterações químicas nas águas durante a amostragem das mesmas e durante os procedimentos de ultrafiltração; (2) a retenção de íons pelo efeito de "polarização de concentração", quando membranas com pequeno diâmetro de poros (<2 nm; <10.000 daltons de limite de exclusão molecular) são empregadas⁹; e (3) a possível retenção de partículas coloidais pelo pré-filtro (0,45 μm).

O primeiro problema pode ser minimizado, se a concentração de colóides for feita "in situ", p.ex., bombardeando a água do local de amostragem, diretamente, pelo sistema de ultrafiltração, evitando assim, qualquer contato com o ar e/ou utilizando uma atmosfera inerte. O possível despreendimento de CO_2 como conseqüência de variações de pressão, quando águas de profundidade são coletadas na superfície, deve ser minimizado pelo uso de misturas N_2/CO_2 , pois poderia resultar na formação de oxihidratos de ferro. Para a separação "in situ" de colóides, colunas filtrantes do tipo fibra oca ("hollow fiber") são especialmente adequadas, devido a sua maior taxa de filtração, quando comparadas com membranas planas, permitindo que centenas de litros de águas possam ser filtrados, em razoável espaço de tempo⁹.

O segundo problema, o da retenção de íons pelo ultrafiltro, em conseqüência da polarização da membrana (e não do tamanho dos íons), foi contornado, por alguns autores, através

da utilização de filtros com limite de exclusão molecular (MWCL) igual ou maior de 10.000 daltons^{9,14,15}. Embora estes filtros sejam muito menos sujeitos a este efeito quando comparados com os de 1.000 daltons, são também, menos eficientes na retenção de compostos húmicos e outras espécies coloidais de menor tamanho molecular. Estes compostos, entretanto, abrangem espécies coloidais de relevante importância na concentração de elementos-traço, como será mostrado posteriormente.

A retenção de colóides pelo pré-filtro (geralmente de 0,45 µm) pode ser minimizada, mantendo-se pequena a densidade superficial do material particulado depositado neste filtro, a fim de evitar que a pré-filtração se transforme em "filtração em gel", alterando, possivelmente, a população de colóides. A frequente troca de filtros (para águas com elevada concentração de material particulado) e/ou a agitação tangencial ("cross flow") durante a filtração (visando a suspensão do material particulado), são medidas aconselháveis.

Para a caracterização de partículas coloidais a partir de concentrados de colóides (retentatos), obtidos por ultrafiltração, diferentes técnicas (diretas e indiretas) foram propostas. Entre os métodos diretos, a microscopia eletrônica de varredura (SEM), associada à fluorescência por raio-X não dispersiva, parece a mais estabelecida, tanto para a determinação da distribuição de diâmetros de partículas, como para a identificação química macroscópica das mesmas¹⁴. Outras técnicas, baseadas no espalhamento de luz (Laser) e/ou na ultracentrifugação, ainda são problemáticas, quando aplicadas em águas naturais. Entre os métodos indiretos para verificação de colóides, a análise química comparativa dos elementos de interesse nas águas originais, nos retentatos e nos ultrafiltrados, é a mais empregada. A partir dos teores analíticos determinados nas diferentes frações e de um balanço de massa, que leva em conta o volume inicial da água processada e os volumes dos retentatos e do ultrafiltrado, a distribuição percentual de um elemento pode ser estabelecida. A Figura 1 mostra um exemplo da distribuição de alguns elementos em diferentes frações coloidais de uma água rica em compostos húmicos⁷. Enquanto o po-

tássio, devido a sua pequena tendência de formar complexos estáveis, concentra-se, exclusivamente, no ultrafiltrado (indicando que esta presente como íon "simples"), os elementos polivalentes, especialmente os tri- e tetravalentes, predominam em fases coloidais, constituídas de oxihidratos de ferro com ácidos húmicos e fúlvicos associados. Esta distribuição, observada, também, por outros autores¹⁴, parece típica para águas ricas em DOC e ferro, e explica-se pelas seguintes razões: (1) facilidade da oxidação de Fe(II) em águas naturais, (2) abundância de compostos húmicos em águas, (3) alta capacidade de sorção/complexação de oxihidratos de ferro e de compostos húmicos para íons polivalentes¹⁶, e (4) forte tendência para associação dos compostos húmicos com superfícies minerais (p.ex., colóides de ferro¹⁷).

CONCLUSÕES

* Deve-se, sempre, suspeitar que uma fração considerável de elementos-traço em águas, especialmente, dos elementos polivalentes e com tendência a hidrólise, esteja associada a partículas macroscópicas ou microscópicas (coloidais).

* O procedimento, geralmente utilizado, de acidificar águas filtradas (<0,45 µm), pode liberar por dissolução e/ou des-sorção, íons metálicos originalmente associados a partículas em suspensão. Por isso, deve-se tomar cuidado para não confundir as concentrações "totais" (<0,45 µm) de um determinado elemento, com as suas concentrações "dissolvidas" (lábeis, reativas, etc.).

* Deve-se sempre mencionar, claramente, a(s) metodologia(s) de filtração utilizada(s) e incluir ressalvas na interpretação dos resultados, em relação a possível influência de partículas em suspensão, na reatividade química e no comportamento de migração dos elementos de interesse.

(FINEP, CNPq, IAEA e Projeto Pocos de Caldas)

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Lieser, K.H., Gleitsmann, B., Peschke, S. e Steinkopf, Th, *Radiochim. Acta* (1988), 40: 39-47.
- [2] Nyhan, J.W., Drennon, B.S., Abeels, W.V., Wheeler, M.L., Purtdaun, W.D., Trusillo, G., Herrera, W.J. e Booth, S.W., *J. Environ. Qual.* (1985), 17: 501-509.
- [3] Short, S.A., Lowson, R.T. e Ellis, J., *Geochim. Cosmochim. Acta* (1988), 52: 2555-2563.
- [4] Harvey, R.W., George, L.H., Smith, R.L. e LeBlanc, D.R., *Environ. Sci. Technol.* (1989), 23: 51-56.
- [5] Penrose, W.R., Polzer, W.L., Estington, E.H., Nelson, D.M. e Orlandini, K.A., *Environ. Sci. Technol.* (1980), 24: 228-233.
- [6] McCarthy, J.F. e Zachara, J.M., *Environ. Sci. Technol.* (1989), 23: 498-502.
- [7] Miekeley, N., Coutinho de Jesus, H., Silveira, C.L. Porto da, e Kuechler, I.L., *Scientific Basis for Nuclear Waste Management XII. Mat. Res. Soc. Proc.* (1989), 127: 831-842.
- [8] Miekeley, N., Coutinho de Jesus, H., Silveira, C.L. Porto da e Degueldre, C., *Pocos de Caldas Report* (1980) 9: 78 pp.
- [9] Buffle, J., *Complexation reactions in aquatic systems. Ellis Horwood Series in Analytical Chemistry*. Halsted Press, Chichester (1988), 892 pp.
- [10] Duerden, P., Roman, D., Golian, C., Nightingale, T. e Payne, T., *Tech. Rep. ANSTO/C72*, Lucas Heights Research Laboratories (1988), 208 pp.
- [11] Coutinho de Jesus, H., *Dissertação de Mestrado*, Depto. de Química, PUC-Rio (1989), 178 pp.
- [12] Lion, L.W., Altmann, R.S. and Leckie, J.O., *Environ. Sci. Technol.* (1982), 16: 880-886.
- [13] Kennedy, V.C. e Zellweger, G.W., *Water Resources Research* (1974), 10: 785-790.
- [14] Degueldre, C., Longworth, G., Moulin, V. e Vilks, P., 1989 *Grimel Colloid Exercise*. Paul Scherrer Institute (PSI), Villigen, Switzerland, *Tech. Rep.* (1989), 39: 85 pp.
- [15] Vilks, P., Cramer, J.J., Shewchuk, T.A. e Larogue, J.P. A., *Radiochim. Acta* (1988), 44/45: 305-310.
- [16] Hoffmann, M.R., Yost, E.C., Eisenreich, S.J. and Mayer, W.J., *Environ. Sci. Technol.* (1981), 15: 855-861.
- [17] Tipping, E., *Geochim. Cosmochim. Acta* (1981), 42: 191-199.

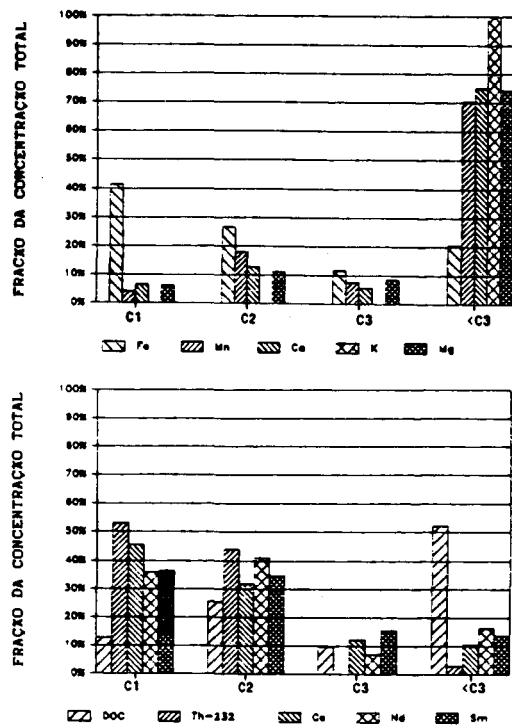


FIGURE 1: Perfis de distribuição percentual de colóides de elementos maiores e traço numa água subterrânea rica em carbono orgânico dissolvido (DOC = 13 mg/l), Morro do Ferro. (C1: 450nm > MWCL > 300.000 daltons; C2: 300.000 > MWCL > 10.000 daltons; C3: 10.000 > MWCL > 1.000 daltons; <C3: < 1.000 daltons). Ver texto para outras explicações.