

Fundamentals of Ground Water Geochemistry

Applications of Ground Water Geochemistry

Las Vegas, NV de 06 a 10 dezembro de 2004

Fernando de Melo Krähenbühl

Álvaro Gutierrez Lopez

Conceitos básicos em geoquímica

Dados: que tipo de dados são necessários para entender a geoquímica de um site?

Avaliação: como posso usar a geoquímica para avaliar se os dados adquiridos são bons?

Forma de apresentação: quais são os métodos mais adequados de apresentação dos dados?

Interpretação: como pode se usar a geoquímica para a compreensão das concentrações e tendências?

Aplicações e previsões: uma vez adquirido o conhecimento da geoquímica do site como se pode prever as condições futuras?

Dados necessários:

Elementos maiores (> 1 mg/L) podem formar complexos com os contaminantes e/ou competir por sites de adsorção na superfície aumentando sua mobilidade no meio. Podem ainda precipitar como minerais limitando as concentrações e sua mobilidade:

Cátions: Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ e K^+

Ânions: CO_3^{2-} , HCO_3^- , SO_4^{2-} e Cl^-

Elementos menores/traços (< 1 mg/L) podem formar complexos competir com os poluentes pelos sites de adsorção e precipitar os poluentes como mineral:

Metais: Fe, Mn, AL, Ba, Cd, Cr, Pb, Hg, Ag, Zn, etc..

Semi metais: B, Si, As, Se

Não metais: NH_4 , O, P, S, F, Br, I

Orgânicos: voláteis, semi-voláteis, PCB, agrotóxicos, TPH, etc..

Filtragem da amostra necessária?

Deve-se usar preferencialmente as concentrações dissolvidas ($< 0,45 \mu\text{m}$), porém a concentração total (dissolvida + particulado) pode ser mais apropriada para cálculos de risco.

Medidas de campo

Temperatura (T), pH, Eh, oxigênio dissolvido (OD), alcalinidade, condutividade, turbidez.

Cuidados para evitar o contato da água com o ar antes da leitura, usar câmara de fluxo.

Exemplo: equilíbrio entre pH e CO₂

Uma fração do CO₂ será dissolvida na água, esta reage com o formando ácido carbônico (H₂CO₃), que se dissocia parcialmente criando condições ácidas no meio. Como a pressão do CO₂ é maior no solo esta cria condições mais ácidas. Quando exposta a condições atmosféricas o CO₂ tenderá a se equilibrar causando alteração no pH da solução.

PCO ₂ (atm)	pH
0,0003	5,7
0,001	5,5
0,01	5,0
0,1	4,5

o meio reagirá de forma a neutralizar a acidez da água aumentando a concentração de íons dissolvidos

PCO_2 (atm)	pH	Ca (mg/L)
0,0003	8,3	20
0,001	7,9	29
0,01	7,3	64
0,1	6,7	152

- Cálculo do balanço cátion/ânion de uma análise (erro)

$$\frac{\Sigma \text{ânions} - \Sigma \text{cátions}}{\Sigma \text{ânions} + \Sigma \text{cátions}} \times 100\%$$

$$\Sigma \text{ânions} + \Sigma \text{cátions}$$

bom < 5% ou 10%

razões para balanço ruim:

erros de laboratório;

(erro analítico);

não análise de todos os cátions maiores;

não filtragem de amostras de água turvas quando a acidificação adiciona metais ao material dissolvido;

precipitação do carbonato em função de alteração no
pH

Caracterização mineral

Maiores fontes de constituintes são o solo e o material do aquífero em contato com a água.

Todos os minerais presentes em um aquífero são potenciais fontes de elementos. Alguns são “sumidouros” (autigênicos).

Quanto cada mineral interfere na composição da água é função de sua solubilidade e da taxa de dissolução/precipitação (reatividade).

Equilíbrio Mineral

A fase sólida (mineral) em contato com a água irá reagir dissolvendo alguns ou todos os constituintes. Após atingido o equilíbrio a dissolução e a precipitação se eqüivalem e as concentrações permanecem constantes.

Índice de Saturação (IS)

No equilíbrio: $(IAP)_{\min/\text{sol}}/K = 1$

$$IS = \log_{10}(IAP/K)$$

$$IS = \log_{10}1 = 0$$

Interpretação

$IS = 0$ equilíbrio

$IS < 0$ mineral insaturado

$IS > 0$ mineral supersaturado

Adsorção

É o processo físico e/ou químico de acumulação de um composto (orgânico ou inorgânico) na superfície de um sólido (mineral ou matéria orgânica).

Coefficiente de Distribuição (K_d) mede a afinidade do composto entre as fases líquida e sólida (C_s/C_l).

Exemplos: matéria orgânica, goethita, zeólitas, calcita, argilo minerais, óxidos e hidróxidos de ferro e alumínio,...

Reações de oxiredução

Envolve a transferência de elétrons de um elemento a outro.

Controlam a solubilidade de minerais ou fases sólidas, influenciam os processos de adsorção e o transporte de substâncias orgânicas e inorgânicas.

Define a estabilidade das diferentes espécies minerais e compostos químicos como Fe, Cr, As, Cu,...

As espécies de Fe(III) são estáveis sob condições oxidantes e de Fe(II) em condições redutoras. A redução do Fe para espécies Fe(II) causa a solubilização deste e seu conseqüente aumento na fração dissolvida em ambientes redutores.

Reações de Oxi-Redução envolvendo compostos orgânicos

Compostos orgânicos em ambientes naturais são susceptíveis a reações de oxi-redução importantes e estas envolvem a participação de microorganismos.

Alguns compostos orgânicos que se comportam como doadores de elétrons (e.g.. benzeno, tolueno, xilenos,...).

Outros como os hidrocarbonetos alifáticos clorados agem como receptores de elétrons.

Geoquímica da águas subterrâneas

Orgânica

Ácidos húmicos a fúlvicos representam a maior parte da fração orgânica presente na água subterrânea. Estas apresentam uma variedade de grupos funcionais que participam na adsorção e complexação de vários compostos, com reflexos direto no transporte e persistência destes compostos em ambientes naturais.

Inorgânica

A introdução de um novo composto em um aquífero, como por exemplo uma contaminação, acarreta em um desequilíbrio nas condições daquele sistema. Dependendo do grau de desequilíbrio e da reatividade do contaminante, pode ocorrer uma reação deste buscando nova situação de equilíbrio

Geoquímica dos contaminantes

Afetam os contaminantes: volatilização, solubilidade em água, processos de adsorção/dessorção, degradação.

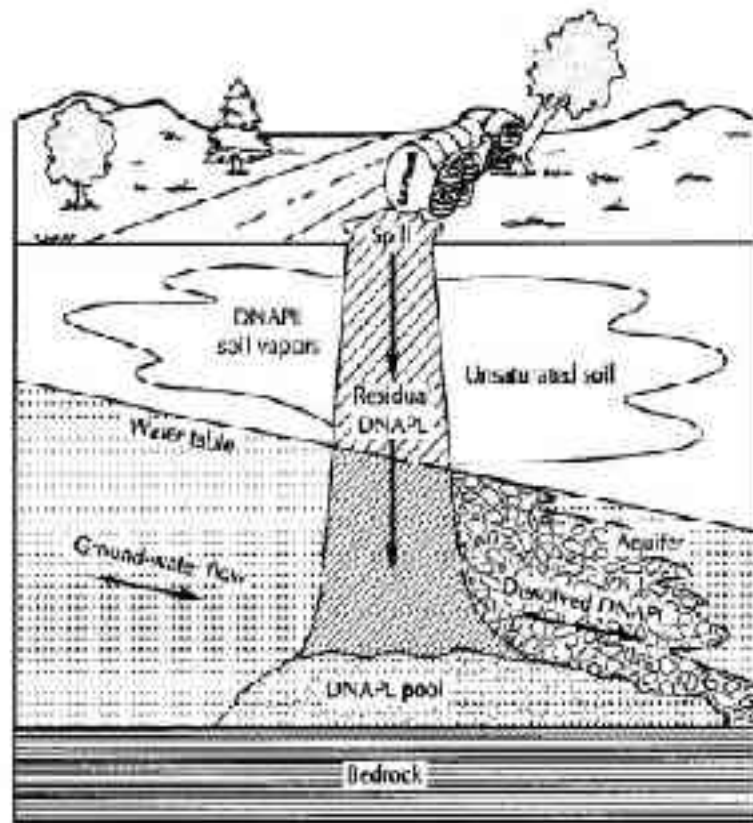
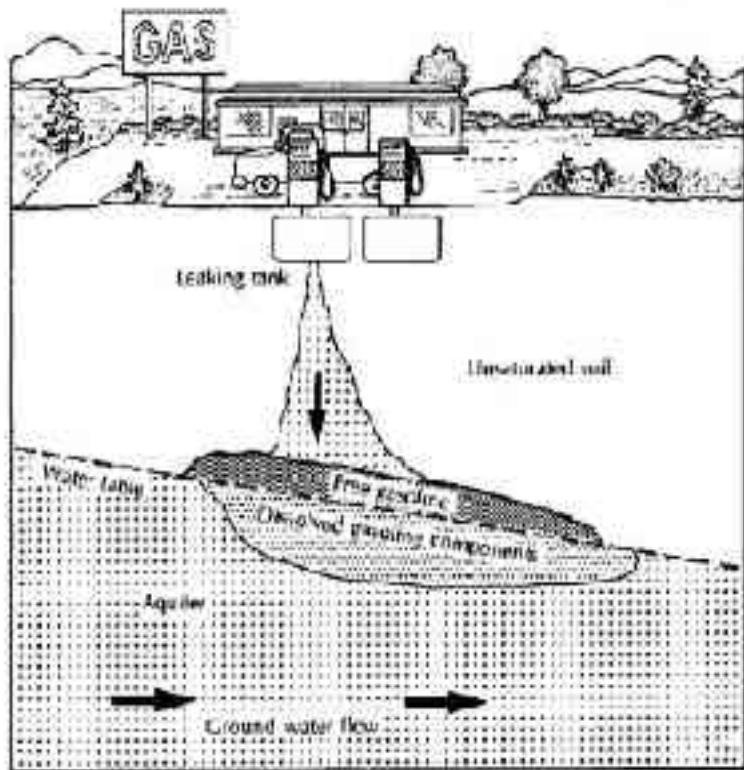
Comparado a compostos inorgânicos os compostos orgânicos são muito menos estáveis e mais reativos em ambientes naturais, tendem a se degradar em outros compostos orgânicos. Em geral a velocidade da biodegradação de compostos orgânicos é maior em ambientes oxidantes do que em ambientes redutores. Exceto solventes clorados que são mais facilmente degradados em condições redutoras.

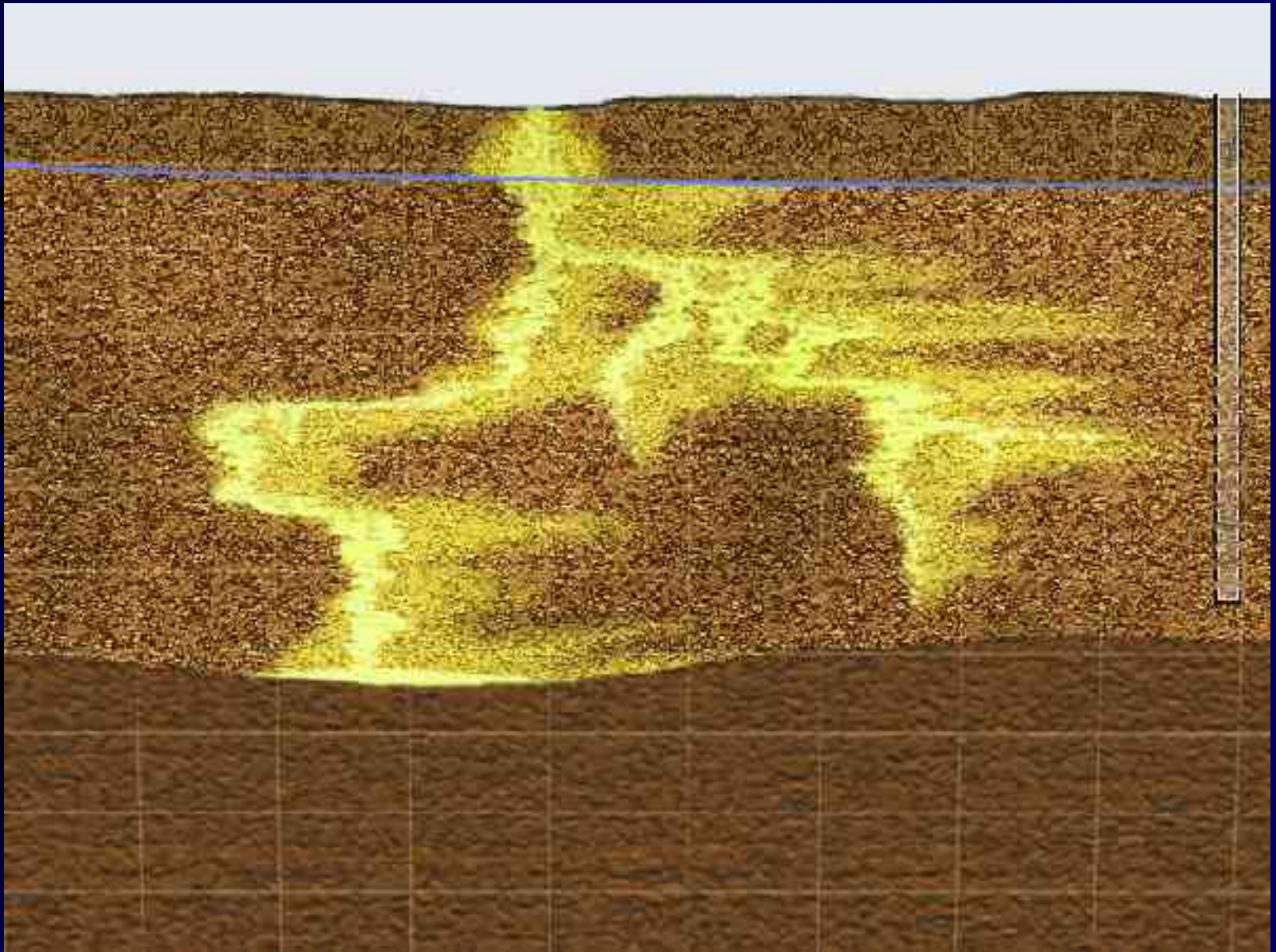
Muitos dos produtos gerados na biodegradação podem ser mais tóxicos que os produtos originais (e.g.. Degradação do TCE para Cloreto de vinila).

contaminantes orgânicos

Em função de seu comportamento (propriedades) podem ser LNAPL (leves) e DNAPL (densos).

Sua solubilidade é função de sua estrutura, e sua adsorção é função de sua afinidade pela fração orgânica do solo (hidrofobicidade) .





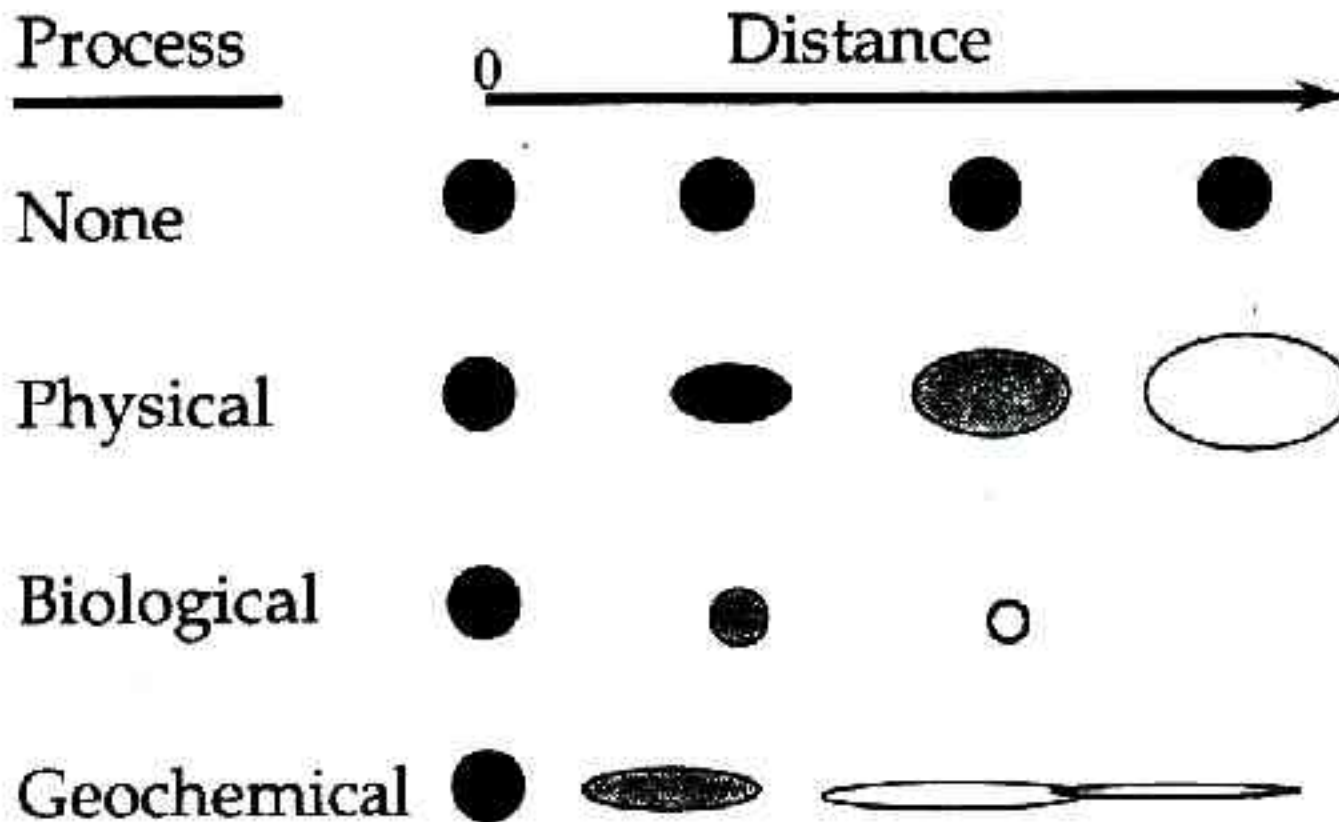


Atenuação Natural

Definição: é a redução na concentração, toxicidade, mobilidade, e ou volume de um contaminante como resultado de processos físico, químicos e biológicos que ocorrem em ambientes naturais.

Natural Attenuation Patterns

Groundwater Concentrations



Próximo à área fonte predominam as condições altamente redutoras devido ao rápido consumo do oxigênio

Zona de transição

Zona aeróbia, predominam condições oxidantes

Doadores de elétrons: BTEX, lixiviados, matéria orgânica, Cloreto de Vinila

Receptores de elétrons: OD, NO_3^- , Mn^{4+} , Fe^{3+} , SO_4^{2-} , Compostos Orgânicos

Devem ser monitorados os seguintes parâmetros:

Redução das concentrações do composto principal;

Aumento da concentração dos compostos secundários;

Redução dos receptores de elétrons;

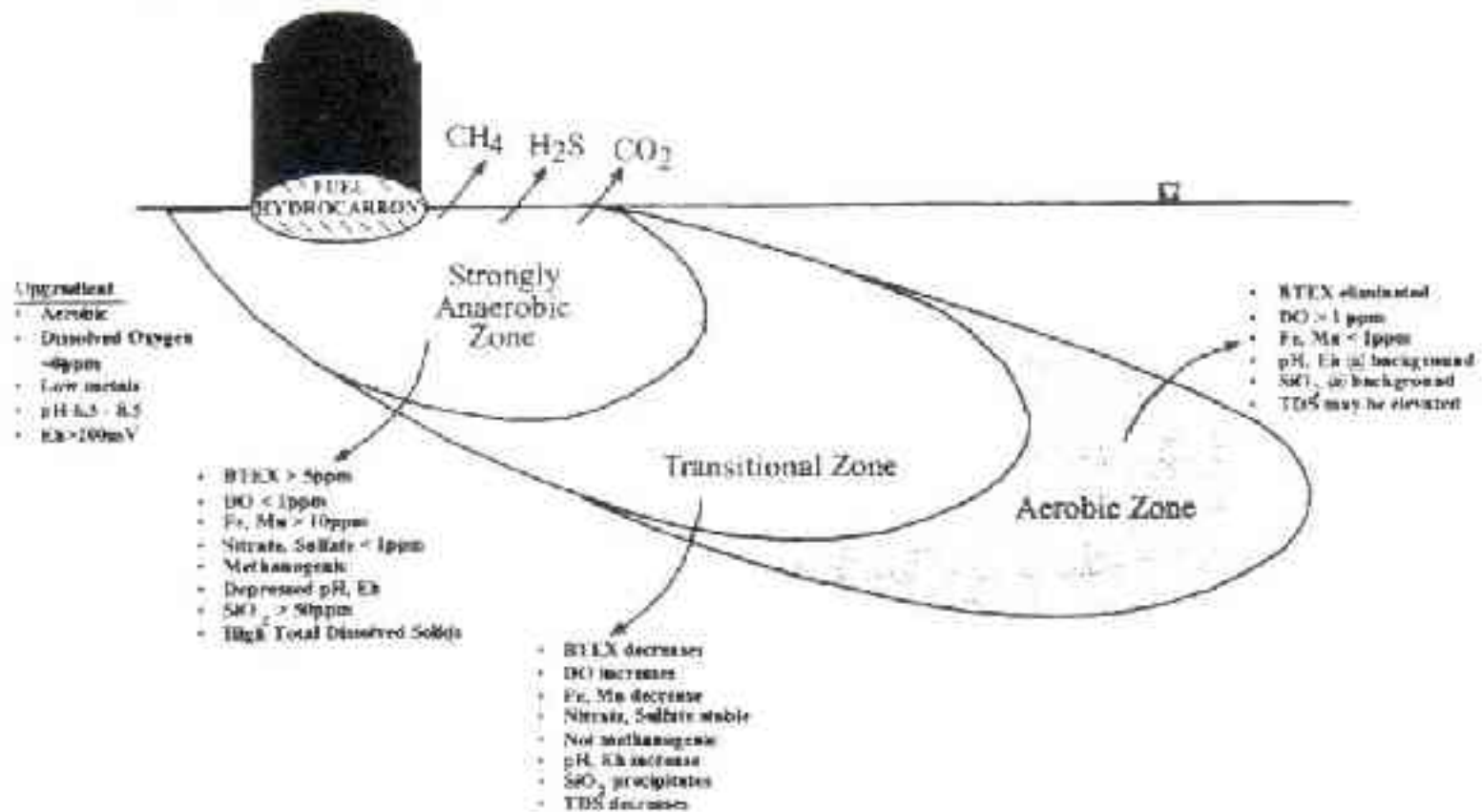
Aumento dos produtos intermediários Fe^{2+} , Mn^{2+} , H_2S ,...

Estimativa da velocidade de migração dos compostos comparado com a velocidade da água subterrânea (retardamento).

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

(ρ_b) densidade aparente (n) porosidade (Kd) coeficiente de distribuição

Fuel Hydrocarbons Degradation Scenario



Processos geoquímicos que agem da atenuação natural:

Adsorção: adesão do contaminante a superfície da fase sólida, processo reversível

Precipitação mineral: formação de sólidos.

Ação de microorganismos

Compostos Inorgânicos:

A principal forma de atenuação de compostos inorgânicos é a sua transformação em formas menos tóxicas (e.g. Cr^{6+} para Cr^{3+})