

TRANSPORTE DE ESPÉCIES METÁLICAS EM CORPOS D'ÁGUA NATURAIS POR MEIO DE COLÓIDES⁽¹⁾

Roberto José de Carvalho (2)
José Ferreira Espasandin (3)

RESUMO

Os esforços de preservação de águas naturais tem sido feitos principalmente através do monitoramento de substâncias antropogênicas hidrofóbicas potencialmente tóxicas, como metais traço e compostos orgânicos, e do estudo de suas interações com o ambiente. Partículas orgânicas coloidais são produzidas em sedimentos de águas naturais em decorrência da atividade biológica lá existente. Colóides inorgânicos podem também se formar. Estes colóides afetam o transporte e o destino de espécies metálicas no meio aquático. O transporte ocorre devido à adsorção dos metais nas partículas coloidais e ao fato de que tanto estas partículas como os sólidos do leito possuem cargas superficiais negativas. Assim, as partículas coloidais são repelidas e liberadas para se movimentar na água contida nos interstícios do leito carregando consigo as espécies metálicas. O transporte e a dispersão de metais traço estão sendo estudados com o propósito da modelagem matemática dos processos envolvidos. Como parte deste estudo, o presente trabalho apresenta uma breve discussão da química superficial dos colóides, do comportamento dos metais traço e dos principais mecanismos que governam o transporte de espécies metálicas em águas naturais por colóides. As equações que descrevem os fluxos de partículas coloidais e espécies metálicas são fornecidas.

Palavras-Chave: colóides naturais, metais traço, equações de transporte

⁽¹⁾ Trabalho a ser apresentado no XVII Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Metalurgia Extrativa e I Seminário de Química de Colóides Aplicada à Tecnologia Mineral, Águas de São Pedro, SP, 23 à 26 de agosto de 1998.

⁽²⁾ Sócio Titular da ABM, Engenheiro Metalúrgico, M.Sc., Ph. D., Professor Assistente do DCMM - PUC-Rio.

⁽³⁾ Sócio Titular da ABM, Engenheiro Metalúrgico, Aluno de doutorado do DCMM - PUC-Rio, Bolsista do CNPq.

1. INTRODUÇÃO

Para que os corpos aquáticos naturais possam ser preservados, é necessária a compreensão dos processos físicos, químicos, biológicos e geológicos que ocorrem nestes sistemas. A qualidade das águas naturais tem sido garantida principalmente através do monitoramento de substâncias antropogênicas hidrofóbicas potencialmente tóxicas, como metais traço e compostos orgânicos, e do estudo de suas interações com o ambiente.

Colóides naturais, por sua vez, desempenham um papel importante no transporte e destino de substâncias hidrofóbicas no meio aquático [1-3]. Neste sentido, o fluxo de espécies metálicas em águas naturais é afetado por processos de precipitação/dissolução e adsorção/desorção envolvendo a matéria particulada principalmente na sua fração mais ativa, ou seja, na fração coloidal. Por esta razão, o comportamento sortivo de metais traço em sedimentos e particulados tem sido amplamente estudado [4].

O transporte e a dispersão de metais traço, tanto próximo à superfície como em leitos de sedimentos de corpos aquáticos naturais, estão sendo estudados no DCMM - PUC-RIO com o objetivo de obter subsídios para a modelagem matemática dos processos envolvidos. Como parte deste estudo, o presente trabalho apresenta uma breve discussão da química superficial dos colóides, do comportamento dos metais traço e dos principais mecanismos que governam o transporte de espécies metálicas em águas naturais por colóides. As equações que descrevem os fluxos de partículas coloidais e espécies metálicas são fornecidas.

2. COLÓIDES EM ÁGUAS NATURAIS

Partículas orgânicas coloidais são produzidas em sedimentos de águas naturais, sob condições de baixos fluxos, em decorrência da atividade biológica lá existente. Esta atividade biológica se origina do decaimento de plantas terrestres e aquáticas e matéria animal composta primariamente de agregados de ácidos húmicos estáveis em ambientes de baixa salinidade [5]. Colóides inorgânicos podem também se formar em águas naturais. Alguns exemplos são a precipitação química de carbonato de cálcio causada por aumentos locais de pH, a precipitação hidrolítica de hidróxido de alumínio quando águas ácidas contendo Al^{3+} são neutralizadas e a formação de óxidos de manganês e ferro quando águas anóxicas contendo cátions Mn^{2+} e Fe^{2+} são expostas ao oxigênio.

A Tabela I, extraída da referência [1], apresenta os materiais particulados e macromoléculas mais comuns em águas superficiais, juntamente com sua faixa de tamanho aproximado. Embora usualmente seja considerado que partículas coloidais possuam dimensões bem menores do que 1 mm (pertencendo à faixa granulométrica 0,012 - 0,4 μm de acordo com Hoffmann et al. [3]), muitos particulados naturais são agregados porosos de partículas menores com dimensões características de colóides. Os colóides aquáticos também variam consideravelmente em tamanho, formato e composição. Esta heterogeneidade dificulta muito a descrição de seu comportamento.

Tabela I. Matéria coloidal suspensa em águas naturais [1].

TIPO	TAMANHO (μm)
Macromoléculas orgânicas - substâncias húmicas, polisacarídeos (PM: $10^4 - 10^5$)	0,001 - 0,01
Óxidos de ferro e alumínio, minerais de argila (illita, caulinita, montmorilonita)	0,01 - 1
Partículas em esgotos	0,1 - 100
MnO ₂ biologicamente precipitado	1 - 10
SiO ₂ (quartzo) de detritos	1 - 100
Agregados de solo	1 - 1000
Algas, SiO ₂ biologicamente precipitado	10 - 100
Carbonato de cálcio química e biologicamente precipitado	10 - 1000
Zooplâncton, pelotas fecais	100 - 1000

Grande parte do material coloidal existe como uma fase dispersa insolúvel, denominada colóides hidrofóbicos. Além destes, existem macromoléculas solúveis chamadas de colóides hidrofílicos.

A origem da matéria particulada coloidal varia com o tipo de corpo aquático [1]. Em rios, a grande maioria do material é de origem terrestre, advindo principalmente da erosão das margens, com a quantidade de matéria em suspensão sendo fortemente dependente da vazão de água. Estuários e águas costeiras são geralmente influenciados pela entrada de partículas proveniente de rios. A maioria deste material, contudo, se assenta em sítios próximos da costa. Em águas profundas de oceanos, as concentrações destas partículas são muito baixas (geralmente menores do que 1 mg/l). A maior parte das partículas em águas profundas são, ou são derivadas de, biota formada "in situ" em regiões onde ocorre penetração de luz. No entanto, as partículas oceânicas, embora em pequenas quantidades, exercem um papel vital na química destes sistemas. Estas partículas agem como coletoras de elementos traço [1]. Lagos, por sua vez, são bem menos uniformes do que oceanos. Em alguns casos, a matéria particulada é constituída basicamente de algas. Em outros, partículas fluviais e/ou resuspensões de sedimentos podem ser mais importantes.

3. QUÍMICA SUPERFICIAL E AGREGAÇÃO DE COLÓIDES

A partir do estudo da química superficial dos colóides aquáticos, é possível determinar a capacidade de adsorção, desorção e agregação destes materiais bem como a influência destes fenômenos no seu assentamento. Entretanto, devido à grande diferença exibida pelas partículas coloidais, sua química superficial é bastante complexa. A partir de uma revisão da literatura, conclui-se que praticamente todas as partículas coloidais aquáticas possuem cargas elétricas superficiais negativas dependentes do pH do meio e, portanto, mobilidades eletroforéticas negativas dentro de faixas muito estreitas [1]. A existência desta carga superficial causa a atração de

íons de carga oposta e a repulsão de íons de mesma carga presentes na solução e o estabelecimento de duplas camadas elétricas. A maioria dos estudos da química superficial de colóides aquáticos naturais tem sido de natureza termodinâmica reconhecendo-se, todavia, que as cinéticas de adsorção e desorção desempenham um papel importante.

A agregação dos colóides aquáticos também é de grande importância para o transporte das partículas coloidais e, conseqüentemente, para o transporte das espécies adsorvidas nas partículas suspensas e nos sedimentos próximos ou no fundo dos corpos d'água. O grau de agregação pode determinar em que locais de um rio as partículas são depositadas e com que rapidez elas são transferidas para oceanos e lagos. A agregação tende a ser maior em água salgada do que em água doce. Estuários são locais particularmente favoráveis a ocorrência de agregação. Partículas finas não agregadas são, por sua vez, facilmente arrastadas para a superfície dos corpos d'água [6].

Mecanicamente, a agregação de colóides ocorre, por hipótese, através de duas etapas em série: transporte e ligação [7].

O transporte envolve processos físicos, com as partículas sendo reunidas por movimento Browniano, transporte viscoso do fluido e/ou assentamento diferencial.

Na ligação, a química superficial das partículas desempenha um papel preponderante.

A predição quantitativa da estabilidade de colóides a partir das propriedades das partículas, da química de superfícies e da hidrodinâmica é possível, em princípio, mas bastante difícil mesmo para sistemas homogêneos. Para partículas aquáticas naturais, a heterogeneidade faz com que a tarefa seja virtualmente impossível e torna necessária a abordagem empírica do problema.

4. METAIS TRAÇO

Metais traço (arsênio, cádmio, cobre, chumbo, zinco, etc...) podem existir em águas naturais em uma grande variedade de formas em solução como M^{m+} , MOH^{m+} , $MCIP^-$, $M_x(CO_3)_y$ e em complexos com substâncias orgânicas de baixo peso molecular.

Óxidos e matéria orgânica são os principais adsorventes dos metais traço [7]. O grau de adsorção aumenta com o pH uma vez que a competição com o íon H^+ por sítios superficiais diminui. Os íons metálicos ligam-se às superfícies de óxidos e matéria orgânica tanto por atração Coulombiana como por complexação química metal-ligante. Uma vez que os metais traço estão presentes em baixas concentrações, sua adsorção exerce um efeito desprezível na química superficial das partículas. A característica mais significativa dos processos de adsorção/desorção é a influência nas concentrações em solução e no transporte dos metais traço. A ausência de adsorção proporciona níveis muito mais altos de metais em solução. A adsorção, complexação (quelação) e/ou armadilhamento de metais traço por matéria orgânica coloidal afeta também o efeito tóxico destas espécies [3]. Em geral, apenas as formas dissolvidas, particularmente os íons simples não complexados, são ativos. Em rios, muitos metais traço são transportados principalmente na forma de particulados [8]. Nos oceanos, os

particulados também são os principais veículos de transporte dos metais traço para os sedimentos [1].

5. TRANSPORTE DE METAIS TRAÇO POR COLÓIDES

Espécies metálicas são transportadas por partículas coloidais no interior de um leito de sedimentos e através da interface sedimento-água. O transporte ocorre devido à adsorção destas espécies nas partículas coloidais e ao fato de que tanto estas partículas como os sólidos do leito possuem cargas superficiais negativas. Assim, as partículas coloidais são repelidas e liberadas para se movimentar na água contida nos interstícios do leito carregando consigo as espécies metálicas.

Os poros de um leito de sedimentos naturais possuem tipicamente um diâmetro médio maior ou aproximadamente igual a 1 μm . A maioria das partículas coloidais são, portanto, bem menores do que o tamanho médio destes poros, estando o seu transporte sujeito à difusão Browniana tanto no leito de sedimentos como na coluna d'água acima deste [9].

A difusão Browniana é quantificada pela equação de Stokes-Einstein [4]:

$$D_c = \frac{k.T}{6.\pi.\mu.r} \quad (1)$$

onde: D_c = difusividade Browniana das partículas coloidais ($\text{cm}^2.\text{s}^{-1}$)

k = constante de Boltzmann = $1,38 \times 10^{-16} \text{ g.cm}^2.\text{s}^{-2}.\text{K}^{-1}$

μ = viscosidade do meio aquático (P)

r = raio médio das partículas coloidais (cm)

A hidrodinâmica é empregada para descrever a mobilidade das partículas ou moléculas de soluto sob a influência de um gradiente de potencial químico. Em termos do gradiente de concentração, o fluxo difusivo das partículas coloidais é dado pela primeira lei de Fick:

$$\vec{J}_c = -\vec{\nabla}(D_c . C_c) \quad (2)$$

sendo: \vec{J}_c = fluxo difusivo das partículas coloidais ($\text{mol.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$)

C_c = concentração do colóide no meio aquático (mol.cm^{-3})

O transporte de colóides no leito de sedimentos é descrito pela equação geral de transporte de massa:

$$\vec{N}_c = C_c . \vec{v} - \vec{\nabla}(D_c . C_c) \quad (3)$$

onde: \vec{N}_c = fluxo total das partículas coloidais no leito de sedimentos ($\text{mol.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$)

\vec{v} = velocidade de escoamento da água no leito de sedimentos ($\text{cm}\cdot\text{s}^{-1}$)

D_{e_c} = difusividade efetiva das partículas coloidais no leito de sedimentos ($\text{cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$)

Para o cálculo do fluxo total de uma espécie metálica j , a fração de j em solução na água contida nos interstícios do leito deve ser combinada com a fração de j ligada às partículas. Para espécies com altos valores do coeficiente de partição, esta última irá dominar o transporte. A partição das espécies metálicas em colóides é fortemente dependente de propriedades do corpo aquático como pH e salinidade.

Se a partição da espécie j entre as fases colóide e aquosa ocorre rapidamente, equilíbrio termodinâmico pode ser suposto na interface partícula coloidal/água intersticial. O coeficiente de partição de j é dado então pela equação:

$$Kp_{j_c} = \frac{x_{j_c}}{\rho_j} \quad (4)$$

sendo: Kp_{j_c} = coeficiente de partição da espécie j ($\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$)

x_{j_c} = fração em massa da espécie j adsorvida nas partículas coloidais ($\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)

ρ_j = concentração da espécie j na água intersticial em equilíbrio com a fase sólida adsorvente ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)

O fluxo líquido da espécie j adsorvida nas partículas coloidais é então:

$$\vec{N}_j = x_{j_c} \cdot \vec{N}_c = x_{j_c} \cdot C_c \cdot \vec{v} - \vec{\nabla}(x_{j_c} \cdot D_{e_c} \cdot C_c) \quad (5)$$

onde: \vec{N}_j = fluxo líquido da espécie j adsorvida nas partículas coloidais ($\text{mol}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$)

Na equação acima, o termo $x_{j_c} \cdot C_c \cdot \vec{v}$ representa o fluxo advectivo de j e o termo $\vec{\nabla}(x_{j_c} \cdot D_{e_c} \cdot C_c)$ representa o fluxo difusivo de j através do leito de sedimentos. Para o cálculo de \vec{N}_j , é necessário conhecer a velocidade de escoamento da água e a difusividade efetiva das partículas coloidais no leito de sedimentos. Contudo, poucos dados experimentais estão disponíveis para a difusividade efetiva de colóides em sedimentos naturais. Dessa forma, as seguintes equações tem sido usadas para estimar o valor de D_{e_c} , supondo que as partículas coloidais comportam-se de modo similar a moléculas em solução [4]:

$$D_{e_c} = \frac{D_c \cdot \varepsilon}{\tau} \quad (6)$$

$$D_{e_c} = \frac{D_c}{H} \quad (7)$$

$$D_{rc} = D_c \cdot \varepsilon^{4/3} \quad (8)$$

sendo: ε = porosidade do leito de sedimentos (-)

r = tortuosidade do leito de sedimentos (-)

H = fator de retardamento do leito de sedimentos (-)

5. CONCLUSÃO

A conscientização ambiental e os esforços para melhorar e conservar a qualidade de recursos hídricos poluídos pelo descarte de efluentes líquidos industriais sem tratamento prévio, tem levado à necessidade de se quantificar o impacto causado por tal procedimento. A contaminação de corpos aquáticos por metais é um problema atual e de grande importância para a sociedade. Desse modo, a modelagem matemática de processos de transporte e dispersão de metais traço, tanto próximo à superfície como em leitos de sedimentos de corpos aquáticos naturais, está sendo investigada. O presente trabalho, através da análise conceitual dos mecanismos envolvidos e das equações que descrevem os fluxos de partículas coloidais e espécies metálicas em águas naturais, representa uma importante contribuição para o sucesso dos modelos que estão sendo desenvolvidos.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] TIPPING, E.; Colloids in the Aquatic Environment, **Chem. Ind.**, p. 485-490, August, 1988.
- [2] MEANS, J. C.; WIJAYARATNE, R.; Role of Natural Colloids in the Transport of Hydrophobic Pollutants. **Science**, v. 215, p. 968-970, 1982.
- [3] HOFFMANN, M. R.; YOST, E. C.; EISENREICH, S. J.; MAIER, W. R.; Characterization of Soluble and Colloidal-Phase Metal Complexes in River Water by Ultrafiltration. A Mass Balance Approach, **Environ. Sci. Technol.**, v. 15, nº 6, p. 655-661, 1981.
- [4] THIBODEAUX, L. J.; **Environmental Chemodynamics**, Second Edition, Wiley-Interscience, New York, 1996.
- [5] THURMAN, E. M.; **Organic Geochemistry of Natural Waters**, Martinus Nijhoff/Dr. W. Junk, Publisher, Dordrecht, The Netherlands, 1985.
- [6] FORMICA, S. J.; BARON, J. A.; THIBODEAUX, L. J.; VALSARAJ, K. T.; PCB Transport into Lake Sediments. Conceptual Model and Laboratory Simulation, **Environ. Sci. Technol.**, v. 22, nº 12, p. 1435-1440, 1988.
- [7] O'MELIS, C. R.; em **Aquatic Surface Chemistry**, W. Stumm, Ed., Wiley-Interscience, New York, 1987.
- [8] SALOMONS, W.; FÖRSTNER, U.; **Metals in the Hydrocycle**, Springer, Berlin, 1984.

[9] THOMA, G. J.; KOULERMOS, A. C.; VALSARAJ, K. T.; REIBLE, D. D.; THIBODEAUX, L. J.; *Capítulo 3 em Organic Substances and Sediments in Water*, R. A. Baker, Ed., Lewis Publishers, Chelsea, Mich. 1991.

TRANSPORT OF METALLIC SPECIES IN NATURAL WATER BODIES BY COLLOIDS

Roberto José de Carvalho
José Ferreiro Espasandin

ABSTRACT

The efforts towards preservation of natural waters have been made chiefly by monitoring potentially toxic anthropogenic hydrophobic substances like trace metals and organic compounds and by studying their interactions with the environment. Colloidal organic particles are produced in sediments of natural waters as a consequence of the biological activity existing there. Inorganic colloids also may be formed. These colloids affect the transport and fate of metallic species in the aquatic medium. The transport occurs due to the adsorption of the metals on the particles and to the fact that both these particles and the solids of the bed have negative surface charges. Thus, the colloidal particles are repelled and liberated to move in the water within the pores of the bed carrying the metallic species with them. The transport and dispersion of trace metals are being studied with the purpose of developing mathematical models for the processes involved. As part of the study, the present work presents a brief discussion of the surface chemistry of the colloids, the behavior of trace metals and the principal mechanisms that govern the transport of metallic species in natural waters by colloids. The equations that describe the fluxes of colloidal particles and metallic species are provided.

Key-Words: natural colloids, trace metals, transport equations