

Modelagem Geoquímica do Transporte de Contaminantes em Águas Subterrâneas Utilizando-se Modelos de Complexação Superficial

Eduardo Figueira da Silva ¹

Resumo

O projeto e a implementação de estratégias de remediação para águas subterrâneas contaminadas requerem o desenvolvimento de modelos numéricos capazes de prever o transporte dos contaminantes. A adsorção de contaminantes de traço em óxidos minerais presentes em águas subterrâneas é um mecanismo importante que controla o transporte. Modelos de complexação superficial (MCS) podem proporcionar uma descrição mais mecanística dos fenômenos de adsorção de contaminantes de traço do que modelos de isoterma. Este artigo introduz uma metodologia para o cálculo de conjuntos de parâmetros MCS auto-consistentes para a adsorção de As (V) em goetita, extensível a outros contaminantes. A abordagem desenvolvida foi baseada na seleção de diferentes complexos superficiais utilizando evidências microscópicas (EXAFS), no cálculo da cobertura superficial e no ajuste de dados de experimentos macroscópicos em batelada. Em seguida, foi realizada uma análise de sensibilidade no modelo de transporte para o arsênio, desenvolvido por da Silva (2005), que considera um sub-modelo MCS. Os resultados apresentados ilustram as características promissoras da abordagem MCS em aplicações em águas subterrâneas, sugerindo que experimentos de adsorção em batelada independentes podem ser utilizados, dentro da estrutura do MCS, para produzir um modelo de transporte mais versátil, que represente mecanismos microscópicos e macroscópicos de adsorção e que possa levar em conta com mais precisão variações temporais e espaciais nas condições geoquímicas.

Abstract

Design and implementation of remediation strategies for contaminated groundwater require the development of numerical models capable of predicting the transport of contaminants. The adsorption of trace contaminants onto mineral oxides present in groundwater is an important mechanism that controls transport. Surface complexation models (SCM) may provide a more mechanistic description of the adsorption phenomena of trace contaminants than isotherm models. The present paper introduces a framework for the calculation of self-consistent sets of parameters for As(V) adsorption onto goethite, extensible to other contaminants. The approach developed here was based on the selection of different surface complexes, on microscopic evidences of surface complexes (EXAFS), on the calculation of surface coverage, and on the fitting of data from macroscopic batch experiments. A sensitivity analysis was then performed in the transport model for arsenic developed by da Silva (2005) which considers a SCM sub-model. The results presented here illustrate the promising features of the SCM approach to groundwater applications, suggesting that the SCM approach can produce a more versatile and realistic transport model, which uses independent batch sorption measurements to account for the effect of variations in geochemical conditions on transport predictions.

Palavras-Chave: Modelos de Transporte, Geoquímica, Modelos de Complexação Superficial

¹ Comissão Nacional de Energia Nuclear, R. Gal Severiano, 90, 22290-901, Rio de Janeiro, RJ, fone: 21 2275-8692, e-mail: efsilva@cnen.gov.br

INTRODUÇÃO

O estudo do comportamento do arsênio na geosfera tem aumentado em importância desde que descobriu-se que a contaminação de águas subterrâneas por arsênio pode ter sérias consequências para seres humanos e ecossistemas. As regulamentações legais (USEPA, 2002) têm tendido a reduzir a máxima concentração permissível de arsênio em águas potáveis para consumo humano de 50 µg/l para valores tão baixos quanto 10 µg/l, apesar dos enormes custos decorrentes, já que a maior dose de arsênio para seres humanos é oriunda da ingestão de águas subterrâneas contaminadas. A solução do problema de contaminação de águas subterrâneas por arsênio é complicada por ser o arsênio tanto uma substância que ocorre naturalmente no meio ambiente, quanto o resultado da poluição causada por atividades antrópicas.

A presença do arsênio na natureza em diversas partes do mundo (Bhattacharya et al., 2004), inclui locais como Bangladesh (Anawar et al., 2002; Clarke, 2003; Yu et al., 2003) e a Índia (McArthur, 1999; Pandey et al., 2002), onde uma grande parte da população local foi exposta, Taiwan, Gana, Tailândia (Smedley and Kinniburgh, 2002) e México (Rodriguez et al., 2004), associado ao carvão mineral na China (He et al., 2002), na Argentina, onde altos níveis podem ser encontrados na água potável (Bundschuh et al., 2004; Farias et al., 2003), e nos E.U.A. (Ayotte et al., 2003; Grosz et al., 2004; 2003; Peters et al., 1999; Thornburg and Sahai, 2004; Welch et al., 2000) (Kim, 1999; 2002; Kim et al., 2000; Szramek et al., 2004). Além da contaminação de origem natural, a poluição de águas subterrâneas por arsênio devido a atividades antrópicas também é um problema muito sério.

Diversas atividades humanas podem causar contaminação de águas subterrâneas por arsênio, tais como mineração, atividades industriais e agricultura. Na mineração, o arsênio está frequentemente presente nos efluentes (Bodéan et al., 2004; Ferreira da Silva et al., 2004; Roddick-Lanzilotta et al., 2002; Sracek et al., 2004; Taggart et al., 2004). Em Minas Gerais, é possível encontrar-se altos níveis de arsênio na urina de crianças (Matschullat et al., 2000), possivelmente devido à mineração de ouro no local. Na Coreia do Sul, os solos agriculturáveis ao redor de algumas áreas de mineração estão contaminados por arsênio (Kim et al., 2003). A mineração, fundição e metalurgia (Magalhães et al., 2001) de cobre (Foust et al., 2004) e urânio (Brandenberger et al., 2004; Donahue and Hendry, 2003), a queima de carvão e os curtumes também podem causar contaminação de águas subterrâneas por As por meio da deposição atmosférica ou dos efluentes. Na agricultura, pode-se encontrar pequenas quantidades de arsênio orgânico em compostos usados como aditivos alimentares para promover o crescimento animal, resultando em grandes concentrações no esterco animal (Arai et al., 2003). Herbicidas que contêm arsênio, aplicados em campos de golfe, são responsáveis por altas concentrações de arsênio em solos e em águas subterrâneas subjacentes (Cai et al., 2002). Conservantes de madeira também podem ser uma fonte significativa de arsênio em solos e águas subterrâneas (Khan et al., 2004; Morrell et al., 2003; Nico et al., 2004; Rice et al., 2002; 2003; Townsend et al., 2003). Destas formas, tanto o arsênio originado de atividades humanas, quanto o que ocorre na natureza, podem afetar significativamente a saúde de seres humanos e ecossistemas.

Os efeitos das altas concentrações de arsênio na saúde humana são conhecidos há séculos (Nriagu, 2002), apesar dos efeitos na saúde a baixas concentrações terem sido reconhecidos somente recentemente. Suspeita-se que o arsênio é carcinogênico a baixas concentrações, podendo ser responsável por cânceres de pulmão, de bexiga e de pele (Spallholz et al., 2004). O arsênio também tem efeito teratogênico (Karim, 2000; Korte and Fernando, 1991; USGS, 2000). Estudos indicaram que o arsênio pode interferir com a replicação do DNA, o reparo de DNA e a divisão celular (Karim, 2000). O As também pode causar dano neurológico àqueles que ingerirem águas contaminadas com concentração maior de 0,1 ppm, enquanto concentrações maiores (9 a 10 ppm) podem resultar em distúrbios gastrointestinais severos,

prejudicar a função da medula óssea e causar anormalidades neurológicas (Korte and Fernando, 1991). Os efeitos nocivos do arsênio não estão restritos à saúde humana, tendo sido também observados em ecossistemas.

Os efeitos do arsênio na saúde de ecossistemas são principalmente observados em termos de bioacumulação, podendo ser bioacumulado por algas (Korte and Fernando, 1991). Cao et al. (2003) observaram que a aplicação de corretivo de fosfato aumentou significativamente a acumulação de As por samambaias chinesas devido à substituição de As por P do solo e subsequente mobilização do As. Samecka-Cymerman e Kempers (1994) mostraram que briófitas aquáticas (um tipo de musgo) acumulam arsênio a um alto grau, atingindo valores médios máximos de 6.270 ppm em amostras de um riacho em uma mina de ouro desativada. Robinson et al (2003) acharam As em agrião na Nova Zelândia. Por outro lado, Davis et al. (1996) analisaram concentrações de arsênio e outros elementos em peixe de um lago contaminado, comparando com um lago não impactado adjacente, achando baixa bioacumulação, talvez devido aos compostos de $\text{Fe}(\text{OH})_3$ dos sedimentos, que adsorveram o arsênio, diminuindo sua biodisponibilidade. A disponibilidade de As em solos será um fator importante na determinação da acumulação de um ecossistema.

O As inorgânico é cerca de cinco vezes mais biodisponível para plantas em solos arenosos do que em solos argilosos. Este comportamento é devido ao maior conteúdo de argila e de óxidos de Fe e Al em solos argilosos., implicando em características mais adsorptivas. Resíduos de arsênio oriundos do uso de pesticidas de base orgânica são mais tóxicos a plantas do que outras fontes inorgânicas. A disponibilidade do As em solos é afetada por mudanças no pH. De forma geral, há um aumento nos efeitos de toxicidade em plantas pelo arsênio à medida que os solos ficam mais ácidos, particularmente em pHs abaixo de 5, quando espécies que se ligam ao As, tais como Fé e Al, ficam mais solúveis (O'Neill, 1995). Assim, apesar do fato que os efeitos do arsênio em ecossistemas ser ainda incerto e aparentemente específicos de cada caso, eles estão claramente presentes. Para que seja possível determinarem-se os efeitos do arsênio ambiental em seres humanos e ecossistemas, é importante ser capaz de determinar-se a distribuição de fluxos do elemento nos vários compartimentos do meio ambiente.

O arsênio pode é geralmente um elemento de traço, predominantemente presente na fase sólida de sistemas naturais. Reimann and Caritat (1998) estimaram a distribuição da massa de arsênio presente na crosta continental, oceanos e plantas, como sendo de 4.01×10^{16} kg, 4.89×10^{12} kg e 1.84×10^8 kg, respectivamente. Apesar dos fluxos atmosféricos da ordem de 31×10^9 kg/yr serem responsáveis por uma parcela significativa da circulação do arsênio no meio ambiente (Korte and Fernando, 1991; Reimann and Caritat, 1998; Utsunomiya et al., 2004), a maior parte da dose do arsênio nos seres humanos é devido ao consumo de águas subterrâneas contaminadas. Desta forma, o transporte de arsênio em águas subterrâneas deve ser devidamente quantificado, para acharem-se alternativas para a remediação ou contenção da extensão da contaminação.

Os mecanismos de transporte de arsênio são objetos de discussão mesmo em áreas bem estudadas, como Bangladesh (Ahmed et al., 2004; Akai et al., 2004; Dowling et al., 2002; Harvey et al., 2002; Tareq et al., 2003; Zheng et al., 2004). Sendo assim, as ferramentas fundamentais para quantificar o transporte, baseadas em princípios básicos, devem ser desenvolvidas. Dentro desta estrutura, o objetivo do presente artigo é avançar as ferramentas para a modelagem do comportamento do arsênio em águas subterrâneas, tanto em sistemas naturais, quanto em sistemas engenheirados projetados para a remediação de águas subterrâneas contaminadas.

Reações geoquímicas são bastante importantes para determinar a mobilidade e o transporte de arsênio em águas subterrâneas Uma classe importante de tais reações, que ocorrem entre superfícies minerais de hidróxidos de ferro e arsênio, são as reações de complexação superficial. Assim, a modelagem do transporte de arsênio em águas subterrâneas contaminadas pode-se beneficiar do uso de modelos mecanísticos para reações superficiais que ocorrem entre este ametal e a superfície mineral.

A adsorção de arsênio e metais pesados em hidróxidos de ferro está sujeita a variabilidades temporais e espaciais. A variabilidade em condições químicas ao longo do domínio espacial ou temporal do modelo podem levar a grandes variações nos valores dos parâmetros de isoterma de adsorção (Kent et al., 2000). Diversas abordagens foram propostas para compensar a influência da variabilidade química nestes parâmetros. Brusseau e Srivastava (1999) usaram coeficientes de distribuição variáveis e diferentes zonas geoquímicas para levar em conta a influência da variabilidade química na adsorção de lítio durante o transporte. Outros autores (Kirkner et al., 1985; Viswanathan et al., 1998) propuseram que a influência da variabilidade química na adsorção pode ser levada em conta a partir do cálculo de mudanças na especiação aquosa dos solutos que adsorvem devido a variações das condições químicas. Kent et al. (2000) incorporaram uma abordagem do modelo de complexação superficial (MCS) no transporte reativo para levar em conta a influência do pH variável na adsorção e transporte de zinco em um aquífero contaminado. A habilidade de levar em conta explicitamente a variabilidade temporal dos parâmetros de adsorção é uma característica fundamental dos MCSs, não estando presente na abordagem de isoterma. Esta variabilidade pode ser significativa para metais e arsênio, e será discutida com mais detalhes no presente artigo.

A partir do desenvolvimento de um modelo conceitual que capture os fenômenos físico-químicos que são relevantes para o sistema ambiental, o passo seguinte é assegurar que uma solução apropriada pode ser achada para a expressão matemática deste modelo.

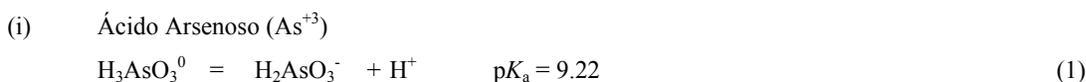
No presente artigo, uma estrutura conceitual é desenvolvida para determinar-se um conjunto de parâmetros de modelagem de complexação superficial (MCS) auto-consistente para a adsorção de arsênio em goetita, um óxido de ferro natural e comum. Em seguida, a estrutura desenvolvida para a modelagem de complexação superficial é utilizada para modelar o transporte de arsenato em colunas com óxidos de Fe. A sensibilidade do modelo de transporte desenvolvido é então analisada com respeito aos seus parâmetros. Os modelos MCS e isoterma são comparados em na modelagem condições variáveis para um cenário de transporte de arsenato em colunas com óxidos de Fe.

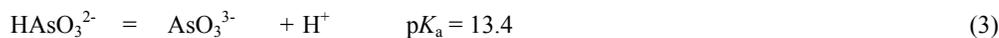
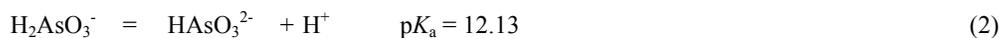
GEOQUÍMICA AMBIENTAL DO ARSÊNIO

Os modelos que podem descrever e prever o transporte de arsênio em águas subterrâneas são muito relevantes para determinar-se a extensão da contaminação de arsênio e avaliar alternativas de remediação de águas subterrâneas. Tais modelos devem incorporar os diversos fatores que afetam o transporte de arsênio em águas subterrâneas. O comportamento geoquímico do arsênio é um fator significativo na determinação da extensão do transporte deste elemento e é estudado com mais detalhes neste artigo.

O arsênio pode existir em quatro estados de oxidação diferentes (-3, 0, +3 e +5), sendo que os estados +3 e +5 são os mais comuns em águas subterrâneas (Webster, 1999). O mineral mais comum com arsênio associado é a arsenopirita, FeAsS (O'Neill, 1995; Pokrovski et al., 2002; Webster, 1999), comum em diversos depósitos minerais com sulfetos (Savage et al., 2000). A oxidação da pirita devido à mineração pode causar a drenagem ácida (Evangelou and Zhang, 1995), potencialmente mobilizando o arsênio associado. A distribuição de arsênio em sedimentos e solos é freqüentemente controlada pelas características das rochas subjacentes (Farias et al., 2003; Grosz et al., 2004).

Em águas doces e marinhas de pH próximo ao neutro e oxidantes, o arsênio inorgânico está presente sobretudo como As(V), formando espécies do ácido arsênico (H_2AsO_4^- , HAsO_4^{2-}), enquanto em águas redutoras de pH neutro, o As(III) é termodinamicamente estável, formando o ácido arsenoso (H_3AsO_3), conforme ilustrado na Figura 1. As respectivas reações de equilíbrio são dadas por:





(ii) Ácido Arsênico (As^{+5})

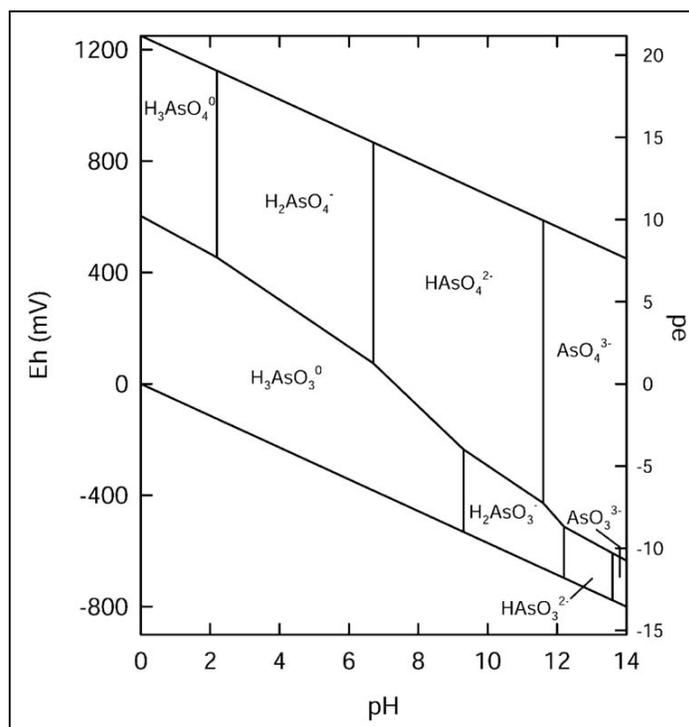
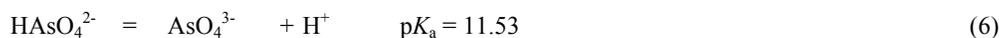
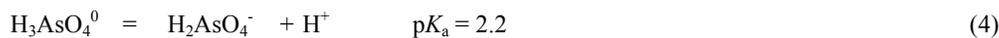


Figura 1. Diagrama de estabilidade E_h -pH do arsênio dissolvido em fase aquosa na ausência de outros ligandos. As linhas pontilhadas denotam os limites superior (a) e inferior (b) do campo de estabilidade da água (Smedley and Kinniburgh, 2002).

Os processos de adsorção do arsênio em solos naturais e o impacto destes processos no destino e transporte deste contaminante em sistemas aquáticos subterrâneos são aspectos importantes de considerar-se quando soluções de remediação inovativas para sítios contaminados por arsênio são desenvolvidas, ou na prevenção de contaminação por arsênio de novos sítios. O movimento de arsênio em águas subterrâneas pode ser significativamente retardado ou aumentado devido a reações que ocorrem na interface água-mineral. As propriedades das superfícies minerais e suas interações com o arsênio são muito importantes na determinação do destino e transporte do arsênio em águas subterrâneas. Superfícies sólidas são responsáveis tanto pela liberação de arsênio para as águas dos poros circundantes, ou pelo seu seqüestro. Em geral, processos físico-químicos tais como precipitação e dissolução, complexação superficial, e troca iônica, determinam a interação do arsênio com as superfícies sólidas. As superfícies também podem atrelar as propriedades do próprio elemento arsênio, por meio de reações heterogêneas de oxi-redução, tais como no caso da oxidação do As(III) para o As(V), que é menos móvel, na superfície da birnessita (Scott et al., 1991). Várias propriedades importantes são associadas às superfícies, tais como densidade de sítios, geometria de sítios, potenciais elétricos e químicos das superfícies, e constantes de estabilidade associadas com os sítios reativos das superfícies. Modelos de complexação superficial (MCSs) normalmente levam em conta uma combinação destas propriedades para descrever a formação de complexos, com a fase sólida, de substâncias presentes em águas subterrâneas.

Tanto As(III) quanto o As(V) adsorvem em argilas e hidróxidos em águas naturais. A adsorção do arsenato em óxidos de Fe é acentuada em pHs ácidos, similarmente a outros oxi-ânions. Conseqüentemente, o arsênio pode ser preferencialmente removido de efluentes ácidos (tais como drenagem ácida de mina) por precipitação natural do óxido de ferro sob condições que não favorecem a adsorção de outros metais tais como cobre, ferro e zinco, que necessitam pHs mais altos para precipitar (Kim et al., 2003).

ESTRUTURA CONCEITUAL PARA A MODELAGEM GEOQUÍMICA

O destino do arsênio não depende apenas de processos físicos de transporte, dependendo também de reações geoquímicas. O arsênio é um elemento de traço, cuja especiação em águas subterrâneas é controlada pelo pH, pe e pela adsorção a fases minerais. As reações de adsorção e dessorção que envolvem interfaces mineral-água podem retardar ou acentuar significativamente o movimento do arsênio em águas subterrâneas. As estruturas das superfícies minerais e dos complexos adsorvidos podem ser caracterizadas, de forma a determinar a geometria do sítio, estequiometria das reações de adsorção e potenciais elétricos e químicos disponíveis para a adesão das espécies do arsênio à superfície.

Ao longo dos anos, diversos tipos de modelos foram usados para descrever as interações sólido-soluto e os efeitos destas interações no transporte. Tradicionalmente, modelos de isotermas de adsorção foram os mais utilizados para a adsorção de contaminantes de águas subterrâneas com a matriz porosa, uma vez que sua incorporação na equação de transporte é relativamente mais simples. Contudo, no caso do arsênio, a abordagem da isoterma não é suficiente para descrever a adsorção em sistemas ambientais naturais que podem apresentar condições químicas e superficiais variáveis. A contrário dos modelos de isoterma, os modelos de complexação superficial (MCSs) são modelos químicos que apresentam uma descrição molecular genérica dos fenômenos de adsorção utilizando uma abordagem de equilíbrio, sendo mais adequados para modelar a adsorção do arsênio em superfícies minerais. Nestes modelos, diversas propriedades importantes estão associadas com as superfícies, tais como densidade de sítios, geometria dos sítios, área superficial e potenciais elétricos e químicos da superfície, associados a cada sítio reativo da superfície. Os MCSs normalmente levam em conta uma combinação destas propriedades para descreverem a formação de complexos de elementos presentes em águas subterrâneas com a fase sólida. O emprego de MCS na modelagem da adsorção do arsênio será discutido abaixo.

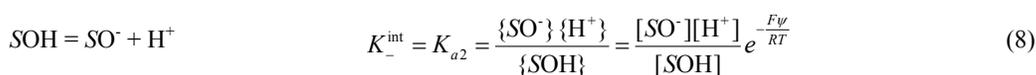
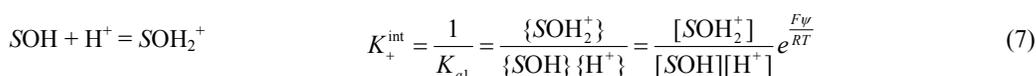
Modelos de complexação superficial (MCS) foram empregados com sucesso para descrever, de um modo mais mecanístico, a adsorção de arsênio em superfícies minerais específicas, como função do pH, da força iônica e de outras propriedades das superfícies (Fendorf et al., 1997). Os MCS também permitem uma exploração quantitativa dos efeitos da especiação superficial na reatividade do soluto com a superfície. Contudo, deve-se reconhecer que há freqüentemente poucos dados confiáveis para quantificar os parâmetros relevantes dos modelos. Todavia, nos últimos anos, aumentou consideravelmente a disponibilidade de dados termodinâmicos para reações superficiais e a confirmação da estrutura dos complexos superficiais adsorvidos. A literatura mostra que o uso de modelos de complexação superficial para descrever o transporte de metais pesados em águas subterrâneas tem sido bastante limitado, sobretudo para o arsênio.

A estrutura conceitual da complexação superficial é baseada no comportamento mecanístico da interação físico-química do sólido com o soluto na interface mineral-água. Um complexo superficial existe quando a espécie aquosa reage com um grupo funcional da superfície para formar uma unidade molecular estável. Tradicionalmente, experimentos em batelada são utilizados para indicar o tipo de complexo superficial formado, a partir da correlação da

dependência da adsorção com a força iônica da solução. Contudo, na última década, a espectroscopia de absorção de raios-X tem sido cada vez mais utilizada para evidenciar melhor os tipos de complexos superficiais formados.

Modelos de complexação superficial são análogos a modelos de especiação aquosa. Uma das vantagens dos MCSs sobre os modelos de isoterma é que espera-se que as constantes intrínsecas de equilíbrio (K^{int}) derivadas dos MCSs sejam bem menos dependentes das condições do sistema que os parâmetros do modelo de isoterma. Apesar dos valores de K^{int} dependerem de forma geral da identidade do sólido e do soluto que adsorve, eles não dependem do pH, da concentração do soluto, ou da composição da solução (Koretsky, 2000). Contudo, deve-se atentar que os valores de diversos dos parâmetros dos MCSs dependem do modelo utilizado, e não devem ser intercambiados entre os diferentes MCSs (Zachara and Westall, 1999), conforme também observado por da Silva (2005).

Todos MCS têm pelo menos quatro características comuns (Dzombak and Morel, 1990). Primeiramente, eles assumem que as superfícies minerais podem ser descritas como planos de sítios de hidroxilas superficiais e que as equações químicas podem ser escritas para descrever as reações nestes sítios específicos. Em segundo lugar, as reações nas superfícies minerais são descritas usando equações de balanço de massa, i.e., assume-se que elas estão em equilíbrio local, com constante de equilíbrio intrínseca K^{int} . Estas duas características são descritas, no caso das reações protonação e desprotonação de uma superfície hidroxilada SOH, por meio das Equações (7) e (8). Nestas equações, $\{ \}$ indica atividade e $[\cdot]$ indica concentração molar.

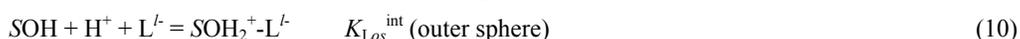
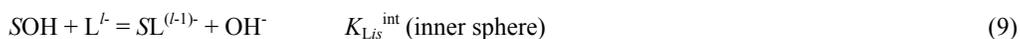


A terceira hipótese é que a carga mineral na superfície é o resultado direto das reações químicas na superfície. Os minerais têm uma carga superficial nula em um determinado pH, o chamado ponto de carga zero (pH_{PCZ}), que é uma função previsível da estrutura mineral. Abaixo do pH_{PCZ} , a superfície estará carregada positivamente, enquanto acima deste pH, a superfície estará carregada negativamente, devido ao comportamento anfotérico das hidroxilas superficiais. Apesar de poder existir um componente de carga superficial associado à estrutura do mineral, a chamada ‘carga permanente’, esta carga não será afetada pelas reações de complexação superficiais. No modelo de dupla camada elétrica, a carga na superfície é contrabalançada por uma “camada difusa” de contra-íons na solução, próxima à superfície mineral carregada. A existência desta camada elétrica dupla e o tratamento conceitual desta camada nos MCSs são as suas maiores diferenças de modelos de especiação aquosos. A quarta hipótese de todos MCSs é que o efeito da carga superficial na constante de equilíbrio medida (K^{app}) pode ser calculado e as constantes de equilíbrio intrínsecas podem então ser extraídas de medidas experimentais por meio de um fator de correção ‘eletrostático’.

As superfícies minerais em solos têm grupos funcionais capazes de formar complexos com íons orgânicos e inorgânicos. Estes grupos funcionais estão relacionados ao desenvolvimento de carga superficial e incluem (Zachara and Westall, 1999): (i) sítios de hidroxila inorgânica; (ii) cavidades de siloxano, com cargas estruturais permanentes; (iii) grupos de hidroxilas orgânicas; (iv) sítios parcialmente coordenados nas superfícies de carbonatos, sulfatos, fosfatos e sulfetos. Estes sítios superficiais, de geometria fixa, são distintos dos seus análogos na fase aquosa, basicamente porque (Zachara and Westall, 1999): (i) eles não podem ser diluídos infinitamente; (ii) suas proximidades permitem interações laterais; (iii) suas energias refletem as complexas condições estereoquímicas, estruturais e eletrostáticas que ocorrem na interface mineral-água. Sítios superficiais de hidroxilas inorgânicas são geralmente vistos como os mais importantes na adsorção de diferentes espécies de arsênio, e serão estudados no presente artigo.

As propriedades reativas destes grupos funcionais podem mostrar uma variação significativa, dependendo do íon metálico central (i.e. SiOH, AlOH, ou FeOH) e da coordenação. Também podem existir hidroxilas quimicamente distintas na mesma fase mineral como um resultado da coordenação variável e dos ambientes estruturais em diferentes planos cristalográficos (Zachara and Westall, 1999). Tal heterogeneidade do sítio pode influenciar medidas macroscópicas da adesão de solutos e prótons às superfícies. A composição heterogênea de solos também exercerá uma influência significativa na determinação de um comportamento efetivo para a superfície do solo (Goldberg and Sposito, 1984).

A formação de complexos superficiais que resultam da adsorção de um ânion aquoso (L^-) em sítios superficiais hidroxilados é geralmente descrita como (com as constantes de equilíbrio específicas):



Uma característica importante dos modelos de complexação superficiais é que eles podem considerar a carga superficial. O desenvolvimento de cargas superficiais em minerais resulta de três mecanismos básicos: a carga permanente estrutural, as reações de protonação e de dissociação, e as reações de complexação superficial dos grupos de hidroxilas superficiais reativos nas superfícies minerais. O sinal e a magnitude da carga superficial do mineral são dependentes do pH e da força iônica da solução eletrostática (Goldberg, 1992).

Uma vez que os grupos funcionais superficiais estão confinados à superfície, a acumulação da carga superficial se torna um fator significativo na energética de adsorção, em contraste com a complexação em fase aquosa, onde os componentes eletrostáticos e químicos da energia de ligação não estão separados geralmente (Zachara and Westall, 1999).

DESENVOLVIMENTO DE UM CONJUNTO AUTO-CONSISTENTE DE PARÂMETROS DE COMPLEXAÇÃO SUPERFICIAL

Reações geoquímicas que envolvem interações mineral-água são muito importantes na determinação do destino e transporte de arsênio e outros elementos de traço em águas subterrâneas. Modelos de complexação superficial (MCSs) são modelos químicos que proporcionam uma descrição molecular genérica dos fenômenos de adsorção, utilizando a abordagem de equilíbrio termodinâmico. Os MCSs levam em conta diversas propriedades superficiais de forma a descrever a formação de complexos entre solutos de águas subterrâneas e a superfície sólida. Diversas propriedades associadas às superfícies minerais podem ser levadas em conta, tais como densidade de sítio, geometria de sítio, área superficial e potenciais elétricos e químicos associados com cada sítio superficial reativo. Os MCSs também permitem uma exploração quantitativa dos efeitos da especiação superficial e da estrutura do soluto na reatividade do soluto.

Um dos problemas que podem ser encontrados no uso de um MCS é a inadequada quantificação dos parâmetros dos dados de adsorção, que podem levar a conjuntos de parâmetros inconsistentes. Em geral, o procedimento de determinar parâmetros de MCS envolve o ajuste simultâneo do modelo a dados de adsorção usando uma técnica de ajuste não-linear. Contudo, autores frequentemente falham em reconhecer que os parâmetros ajustados são interdependentes, devido ao número relativamente alto de graus de liberdade no ajuste e à incapacidade de quantificar-se todos os parâmetros do modelo com precisão. Frequentemente, os valores dos diferentes parâmetros são incorretamente extraídos de fontes da literatura diversas, ou de diferentes conjuntos de dados. Mesmo se o conjunto inconsistente de parâmetros de MCS obtido proporcionar um ajuste razoável para os dados experimentais de adsorção, o modelo resultante é frequentemente incapaz de prever as condições fora da faixa ajustada ou para diferentes sistemas. Um

conjunto auto-consistente de parâmetros deve levar em conta que os parâmetros ajustados são interdependentes e, assim, seus valores devem refletir o ajuste simultâneo aos dados experimentais.

A literatura de transporte em águas subterrâneas não discutiu a necessidade de desenvolver-se um conjunto de MCS que seja baseado em mecanismos físico-químicos de adsorção realísticos. A implicação de utilizar-se um conjunto inconsistente de parâmetros na modelagem de transporte também não foi anteriormente estudada. Devido a Manning e Goldberg (1996) não terem utilizado conjuntos auto-consistentes de parâmetros de MCS, seus dados experimentais foram re-ajustados neste estudo de forma auto-consistente. Dois diferentes MCSs de Dupla Camada Elétrica (EDL), o Modelo de Capacitância Constante (CCM) e o Modelo de Camada Difusa (DLM), foram investigados nas suas capacidades de modelar dados de adsorção para o As(V) na goetita. O procedimento desenvolvido aqui é baseado em um modelo conceitual mecanístico para adsorção, sendo assim extensível para a adsorção de outros oxianions polivalentes em sítios superficiais hidroxilados de óxidos minerais.

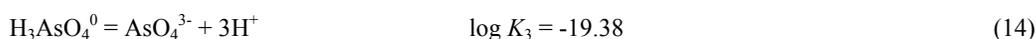
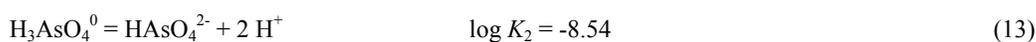
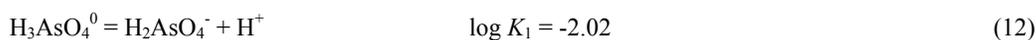
O primeiro passo no desenvolvimento de um MCS auto-consistente é a obtenção de parâmetros da superfície, incluindo a densidade de sítios de adsorção (N_d), constantes de acidez da goetita (K^+ , K^- , C_1 , and N_d) e capacitância (C_1), no caso do CCM. Os dados experimentais de titulação de goetita por Hayes et al. (1991) são usados neste desenvolvimento. As equações (7) e (8) são empregadas para descrever o equilíbrio da superfície de goetita a ser titulada. O restante da formulação foi desenvolvido em da Silva (2005).

O programa FITEQL (Herbelin and Westall, 1999) foi utilizado na determinação das constantes de equilíbrio a partir dos dados experimentais, sendo utilizado para o ajuste numérico não-linear dos valores das constantes das reações de complexação aos dados experimentais. A estimativa da qualidade do ajuste é feita pelo parâmetro F :

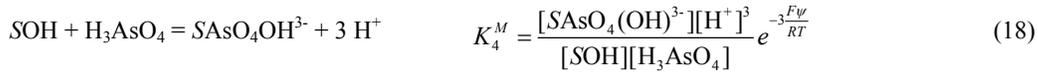
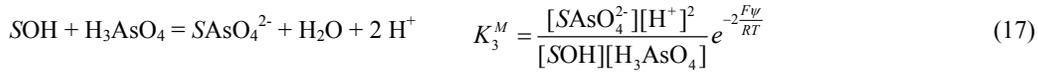
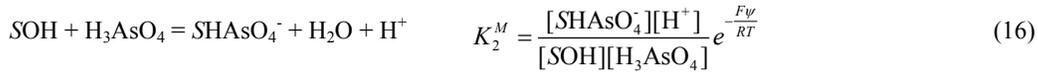
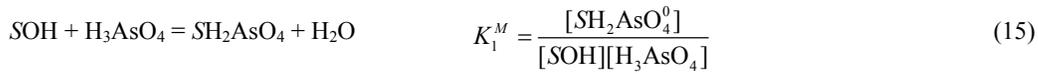
$$F = \frac{\sum (Y_i/s_i)^2}{N_p \times N_c - N_u} \quad (11)$$

onde Y_i são os resíduos de cada dado i e s_i são as estimativas de erro para cada dado i . N_p é o número de dados da titulação, N_c é o número de componentes para os quais tanto a concentração total e a livre são conhecidas, e N_u é o número de parâmetros ajustáveis. Valores menores de F indicam um melhor ajuste para o mesmo erro experimental.

Em seguida à determinação dos parâmetros da superfície, é desenvolvido o modelo de adsorção para o arsenato em goetita (α -FeOOH). O modelo de Manning and Goldberg (1996) utilizou valores de densidade de sítios oriundos de Davis and Kent (1990) e o valor da capacitância de Westall and Hohl (1980), gerando assim um modelo não-consistente que não ajustou adequadamente os dados. O modelo aqui desenvolvido, utilizou os valores das constantes de titulação da superfície ajustados para um dado conjunto de dados de forma consistente com a densidade de sítios, conforme explicado acima. Além disto, empregou-se aqui um maior número de complexos superficiais, representando de forma mais mecanicista a estequiometria das reações superficiais para uma faixa mais ampla de pH, já que fez uso de dados de espectroscopia de raios-X (Waychunas et al. (1995; 1996; 1993), Manceau (1995), Fendorf et al. (1997), Sherman and Randall (2003)), conforme detalhado em da Silva (2005). As seguintes reações de complexação aquosa foram empregadas para o As(V):



O estudo de sensibilidade realizado por da Silva (2005) indicou que as seguintes reações superficiais foram suficientes para descrever a adsorção do As(V) na goetita ao longo da faixa de pH de 2,5 a 11,0 e para as concentrações totais de arsênio de 133 μM e 266 μM :



O balanço de carga superficial no modelo é dado por:

$$\sigma = [\text{SOH}_2^+] - [\text{SO}^-] - [\text{SHAsO}_4^-] - 2 [\text{SAsO}_4^{2-}] - 3 [\text{SAsO}_4\text{OH}^{3-}] \quad (19)$$

O balanço de massa para os sítios na superfície é dado por:

$$[\text{SOH}]_T = [\text{SOH}] + [\text{SOH}_2^+] + [\text{SO}^-] + [\text{SH}_2\text{AsO}_4] + [\text{SHAsO}_4^-] + [\text{SAsO}_4^{2-}] + [\text{SAsO}_4\text{OH}^{3-}] \quad (20)$$

Para óxidos minerais, a concentração total de sítios $[\text{SOH}]_T$ (moles l^{-1}) pode ser calculada a partir de valores medidos de área superficial específica s (m^2g^{-1}), densidade de sítios, N_d (sítios m^{-2}), e concentração de sólidos, a (g l^{-1}), usando a seguinte relação (onde N_A é o número de Avogadro):

$$[\text{SOH}]_T = \frac{N_d \cdot s \cdot a}{N_A} \quad (21)$$

E o balanço de massa para arsenato é:

$$\begin{aligned} \text{TOTAs} = & [\text{H}_3\text{AsO}_4] + [\text{H}_2\text{AsO}_4^-] + [\text{HAsO}_4^{2-}] + [\text{AsO}_4^{3-}] + \\ & [\text{SH}_2\text{AsO}_4] + [\text{SHAsO}_4^-] + [\text{SAsO}_4^{2-}] + [\text{SAsO}_4\text{OH}^{3-}] \end{aligned} \quad (22)$$

O modelo aqui desenvolvido apresentou um ajuste aos dados experimentais muito melhor que o modelo não auto-consistente de Manning and Goldberg (1996). Os resultado final do MCS para a adsorção de As(V) em goetita é apresentado na Figura 2.

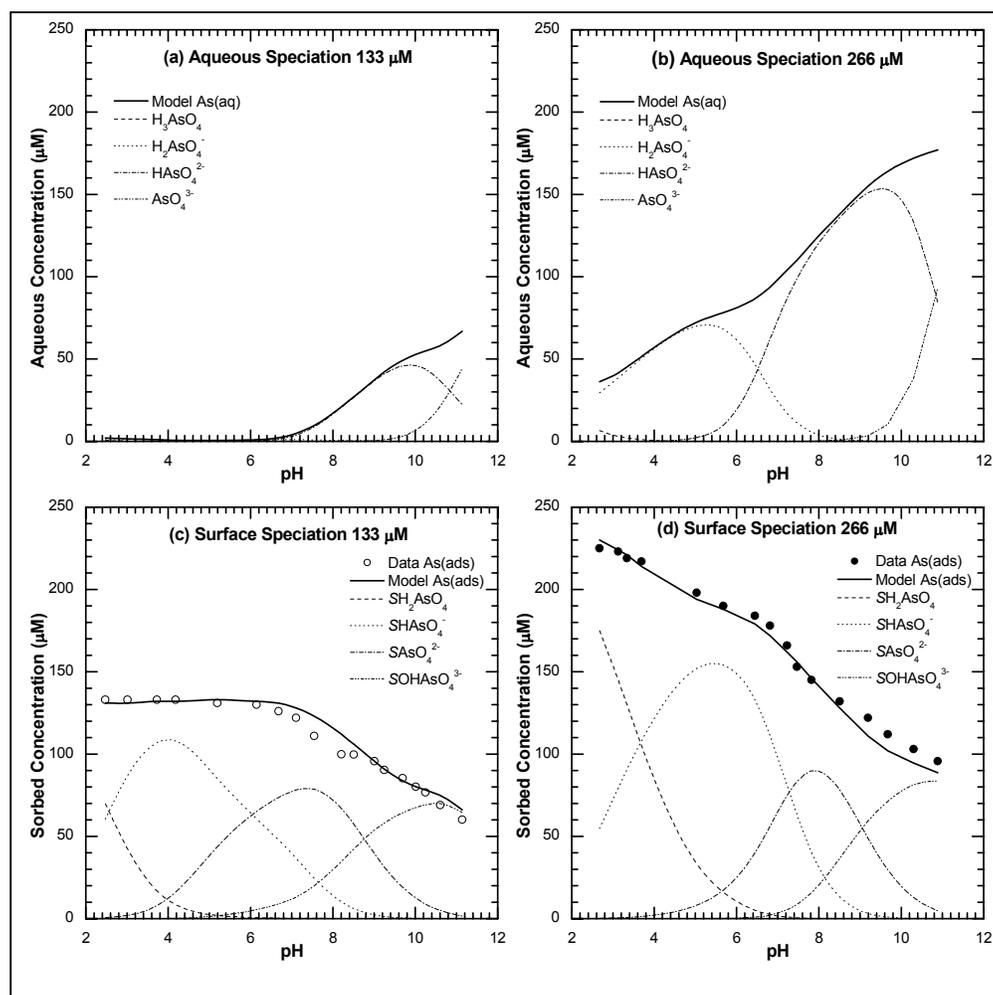


Figura 2. Especificação aquosa e superficial da suspensão As(V)/goetita para as concentrações totais de As de 133 μM e 266 μM . Complexos monodentados.

Da Silva (2005) também utilizou em seu modelo complexos bidentados do As(V) com a superfície de goetita, já que Fendorf et al. (1997) observou por espectroscopia de raios-X que os complexos bidentados de As(V) com compartilhamento de vértices com a superfície da goetita seriam importantes em faixas de cobertura maiores, o que ocorre em menores pHs. De fato, da Silva (2005) demonstrou que a utilização do complexo superficial bidentado $\text{S}_2\text{H}_2\text{AsO}_4^+$ melhorou ligeiramente a qualidade do ajuste (F) na região de baixo pH para $TOTAs$ de 266 μM , ou seja, em faixa de maior cobertura superficial. Porém, como, no presente trabalho, as simulações de transporte de arsênio foram realizadas em uma faixa de concentração abaixo de 266 μM (concentração de injeção de 133 μM), a formação de complexos bidentados foi considerada insignificante no desenvolvimento do modelo de transporte a seguir.

A INFLUÊNCIA DO PH E DA QUÍMICA SUPERFICIAL NO TRANSPORTE DE ARSÊNIO

O objetivo desta seção é investigar a sensibilidade de predições do modelo de transporte, com um sub-modelo de complexação superficial para a adsorção de arsênio em óxidos de ferro, ao pH, ao tamponamento do pH, à concentração dos sítios superficiais e à concentração de injeção do As(V). O programa computacional PHREEQC (Parkhurst and Appelo, 1999), versão 2, foi utilizado para modelar a adsorção e o transporte de As(V) em colunas unidimensionais com areia revestida por óxidos de ferro (Darland and Inskeep, 1997), usando um sub-modelo MCS para adsorção. Este MCS é baseado no conjunto de parâmetros auto-consistentes desenvolvidos na seção anterior para os dados experimentais de Manning and Goldberg (1996). O modelo desenvolvido para a adsorção foi calibrado, nas

condições experimentais de batelada, e o transporte unidimensional em colunas foi simulado utilizando os parâmetros do MCS calibrados. As predições do modelo foram comparadas com dados experimentais transporte de arsenato sob condições variáveis de pH. A análise de sensibilidade foi realizada no modelo MCS/transporte, de forma a determinar a influência da variabilidade da concentração de sítios superficiais de adsorção nos resultados do modelo de transporte. A sensibilidade do modelo à variabilidade do pH e ao tamponamento do pH é explorada.

O PHREEQC versão 2 (Parkhurst and Appelo, 1999) é um programa computacional que incorpora diversos cálculos de geoquímica aquática, baseados em um modelo de associação iônica aquosa. O módulo de transporte do PHREEQC resolve a equação de advecção, dispersão e reação que resulta da conservação de massa de soluto:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = -v \frac{\partial C}{\partial x} + D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - \frac{\partial q}{\partial t} \quad (23)$$

Onde $\partial q/\partial t$ é a mudança em concentração na fase sólida devido a reações (q tem as mesmas unidades que C). A velocidade v é assumida uniforme e constante para uma simulação, e v e D são assumidas as mesmas para todas as espécies de soluto, de tal forma que C seja a concentração total em solução de um elemento.

O modelo de complexação superficial desenvolvido foi inicialmente calibrado contra dados de adsorção em batelada utilizando a configuração experimental de Darland and Inskeep (1997), variando-se somente a concentração molar dos sítios reativos de adsorção, $[SOH]_T$ (ou área superficial específica dos sítios, s). A sensibilidade do MCS desenvolvido foi analisada com relação à concentração dos sítios reativos da superfície e ao pH em um sistema em batelada, pela comparação de isotermas construídas com um MCS para diferentes valores de $[SOH]_T$ e pH.

O valor de $[SOH]_T$ foi relacionado à área superficial específica baseado na massa de ferro livre, relatada na areia usada nos experimentos (Darland and Inskeep, 1997). Darland and Inskeep (1997) mediram a isoterma de adsorção para o arsenato em uma suspensão em batelada de 15 g de areia revestida de óxido de ferro em 15 ml de solução. A areia deles continha 0,1% em peso de ferro livre, significando 10^{-4} kg_{Fe}/l_{solução} no sistema. Pelo fato de não ter sido mencionada a caracterização do mineral de ferro presente, admitiu-se que (i) todo o ferro livre era composto de goetita e (ii) toda a massa de goetita estaria disponível para a adsorção de arsenato. Uma vez que a goetita é composta de 62,85% de Fe em peso (Webmineral.com, 2004), a concentração mássica dos sítios de adsorção é $1,59 \times 10^{-4}$ kg_{goetita}/l_{solução} ($a = 0,159$ g/l). Foi assumida uma densidade de sítios de $N_d = 2.0$ sites nm⁻², para a adsorção do arsenato, e a equação (21) foi utilizada para relacionar diretamente a concentração molar dos sítios reativos, $[SOH]_T$ ($\mu\text{mol l}_{\text{solução}}^{-1}$), à área superficial reativa da goetita, s ($\text{m}^2 \text{g}_{\text{goethite}}^{-1}$), levando a:

$$s = 1.89 [SOH]_T \quad (24)$$

nas unidades mencionadas anteriormente. A área superficial medida por BET, de 390 m²/kg_{areia} (Darland and Inskeep, 1997), não foi usada aqui, uma vez que não é possível determinar-se, a partir dos dados experimentais, a fração da área medida que corresponde aos sítios reativos da goetita.

Os parâmetros de adsorção de arsenato em goetita determinados na seção anterior, com as constantes corrigidas para o uso no PHREEQC (que utiliza K^{int}), foram utilizados no MCS, conforme pode ser visto nas curvas de adsorção ilustradas na Figura 3. A Figura 4 mostra a sensibilidade de isotermas construídas pelo MCS para o pH 4,0, comparando o MCS com o ajuste da isoterma de Langmuir de Darland and Inskeep (1997). Os resultados mostram que a sensibilidade do MCS em batelada para $[SOH]_T$ é significativa para o pH 4,0. O caso do MCS para $[SOH]_T = 247 \mu\text{mol l}^{-1}$ ($s = 467 \text{ m}^2 \text{g}_{\text{goethite}}^{-1}$) foi escolhido como o caso-base para as simulações de transporte subsequentes, uma vez que ele é o que melhor ajusta a isoterma de Langmuir na concentração de injeção de 133 μM .

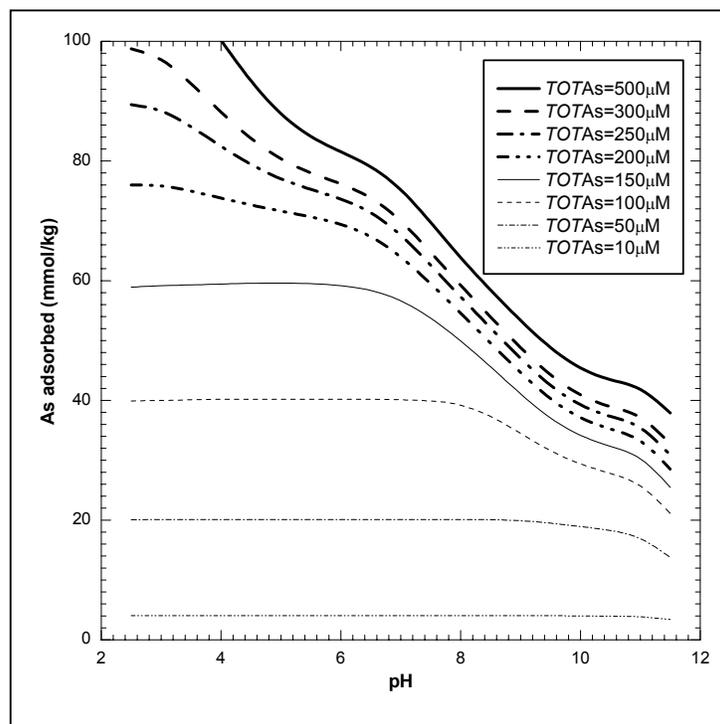


Figura 3. Curvas de adsorção de arsenato em goetita, modeladas no PHREEQC com o MCS desenvolvido na seção anterior (caso AsMGH3)

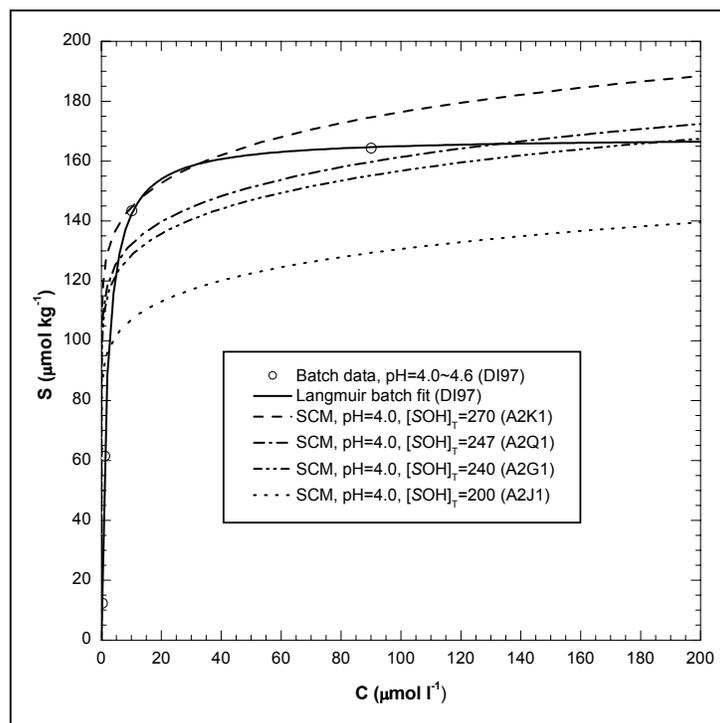


Figura 4. Isotherma modelada pelo MCS. Sensibilidade a $[SOH]_T$ para $pH=4.0$

Em seguida, o PHREEQC é utilizado para analisar a sensibilidade das previsões do modelo de MCS-transporte à concentração dos sítios superficiais, ao pH, ao tamponamento do pH e à concentração de injeção. O MCS desenvolvido acima é adaptado para as condições na coluna, de forma a refletir a quantidade de superfície reativa presente na coluna, que continha a mesma quantidade de areia revestida por óxido de ferro que nos experimentos em batelada, mas com

uma maior proporção sólido:solução. As previsões de transporte utilizando as condições experimentais de Darland e Inskeep (1997) são comparadas aos dados experimentais para testar a habilidade do modelo desenvolvido de prever o transporte do arsenato.

Os parâmetros de transporte da configuração experimental de Darland e Inskeep (1997) são: uma velocidade de poro de $v = 1,0 \text{ cm h}^{-1}$; uma densidade total de $\rho_b = 1,55 \text{ kg}_{\text{areia}} \text{ l}^{-1}$; e uma porosidade de $n = 0,41$, resultando em uma razão sólido/solução de $\rho_b/n = 3.78 \text{ kg}_{\text{areia}} \text{ l}_{\text{solução}}^{-1}$. Baseado nas mesmas hipóteses da seção anterior, a concentração mássica de sítios por massa de areia foi $1.59 \times 10^{-4} \text{ kg}_{\text{goetita}} \text{ kg}_{\text{areia}}^{-1}$ ou, normalizada ao volume da solução, $a = 0.601 \text{ g}_{\text{goetita}} \text{ l}_{\text{solução}}^{-1}$. Semelhantemente ao MCS de batelada, foi assumida uma densidade de sítios de $N_d = 2.0 \text{ sítios nm}^{-2}$ para a adsorção de arsenato, e a equação (24) relacionou a concentração molar de sítios reativos, $[\text{SOH}]_T$ ($\mu\text{mol l}_{\text{solução}}^{-1}$), à área superficial reativa de goetita, s ($\text{m}^2 \text{ g}_{\text{goetita}}^{-1}$).

A Figura 5 mostra as previsões de transporte para $\text{pH}=4,5$ e três diferentes valores de $[\text{SOH}]_T$, bem como a curva de transporte do arsenato. O pH nestas simulações foi mantido fixo (tamponado) por meio da especificação de uma fonte (ou sumidouro) constante de protons no módulo MCS do PHREEQC. Dos casos testados para o pH 4,5, é interessante notar que a curva para $[\text{SOH}]_T = 247 \mu\text{mol kg}^{-1}$ foi a que teve o tempo para o pico e a concentração de pico mais próximos dos dados experimentais. O fato que a isoterma-MCS para este caso também melhor ajustou a isoterma medida na concentração de injeção de $133 \mu\text{M}$ (Figura 4), mostrou que é possível calibrar o SCM a dados de isoterma em batelada na concentração de injeção, de forma a obter previsões de transporte para o arsenato naquele sistema que estão próximas às curvas experimentais. As previsões de transporte para os pHs 6,5 e 8,5 (não ilustradas aqui), para os mesmos valores de $[\text{SOH}]_T$ do que na Figura 5, também mostram que a sensibilidade do modelo a variações de $[\text{SOH}]_T$ foi maior em menores valores de pH, devido às maiores distâncias entre as curvas de adsorção (Figura 3) em menores pHs.

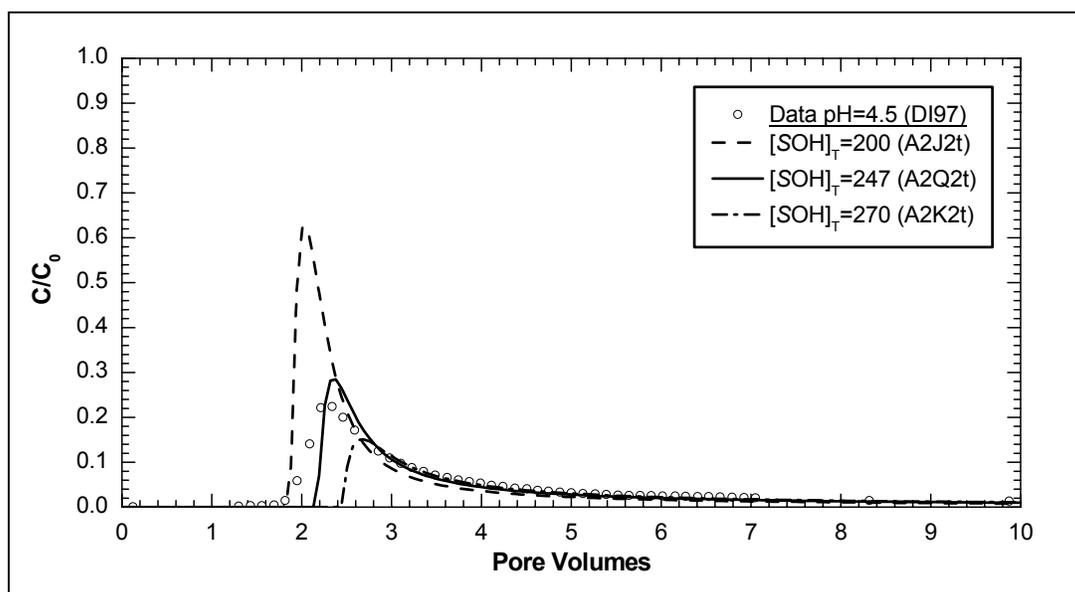


Figura 5. Sensibilidade do MCS a $[\text{SOH}]_T$ ($\mu\text{mol kg}^{-1}$) para $\text{pH}=4,5$. Comparação com dados do experimento de coluna de (Darland and Inskeep, 1997).

Em seguida, a sensibilidade do modelo de transporte foi analisada com relação a variações do pH de injeção e devido a variações do pH dentro da coluna devido ao não-tamponamento do pH no interior da coluna. A Figura 6 mostra os resultados do modelo de transporte para $[\text{SOH}]_T = 250 \mu\text{mol kg}^{-1}$ e os valores de pH de 4,0, 4,5, 6,5 e 8,5,

tanto para os casos em que o pH estava tamponado no interior da coluna do modelo, quanto para os casos não-tamponados. No caso tamponado, uma fonte/sumidouro infinito de protons manteve o pH fixo no modelo, enquanto no caso não tamponado, o pH afluente foi mantido constante, enquanto o pH no interior da coluna podia variar. Esta variação do pH pode ocorrer tanto devido ao consumo, quanto à liberação de protons pela superfície devido a reações de adsorção/dessorção ou devido à especiação aquosa. O pH inicial da coluna foi igual ao pH de injeção para todas as simulações. Há diferenças significativas na sensibilidade da concentração de pico e tempo de atingir o pico nas curvas, quando comparando-se aos casos tamponados com os não-tamponados, as quais dependem dos pHs iniciais e de injeção. Estas diferenças podem ser explicadas pelas características das curvas de adsorção (Figura 3) para cada faixa de pH e cada *TOTAs*. Em menores pHs, o excesso de protons tende a tamponar naturalmente o sistema, reduzindo assim as variações do pH no interior da coluna não-tamponada e, conseqüentemente, diminuindo as diferenças entre as curvas. Em maiores pHs, o próprio consumo ou liberação de protons, na ocasião da adsorção ou desorção do arsenato, causa variações de pH que irão acentuar ou reduzir o retardamento da frente de soluto, dependendo da estequiometria local do conjunto de reações de complexação superficial.

A inter-relação complexa entre o consumo ou liberação de protons da superfície devido à adsorção do arsenato é levada em conta no MCS acoplado ao modelo de transporte. O modelo também leva em conta as diferenças na especiação devido à concentração do elemento de traço presente na água subterrânea. Em problemas de transporte em águas subterrâneas, as concentrações do contaminante mudam dinamicamente, tornando impossível fazer uso de cálculos mais simples de adsorção.

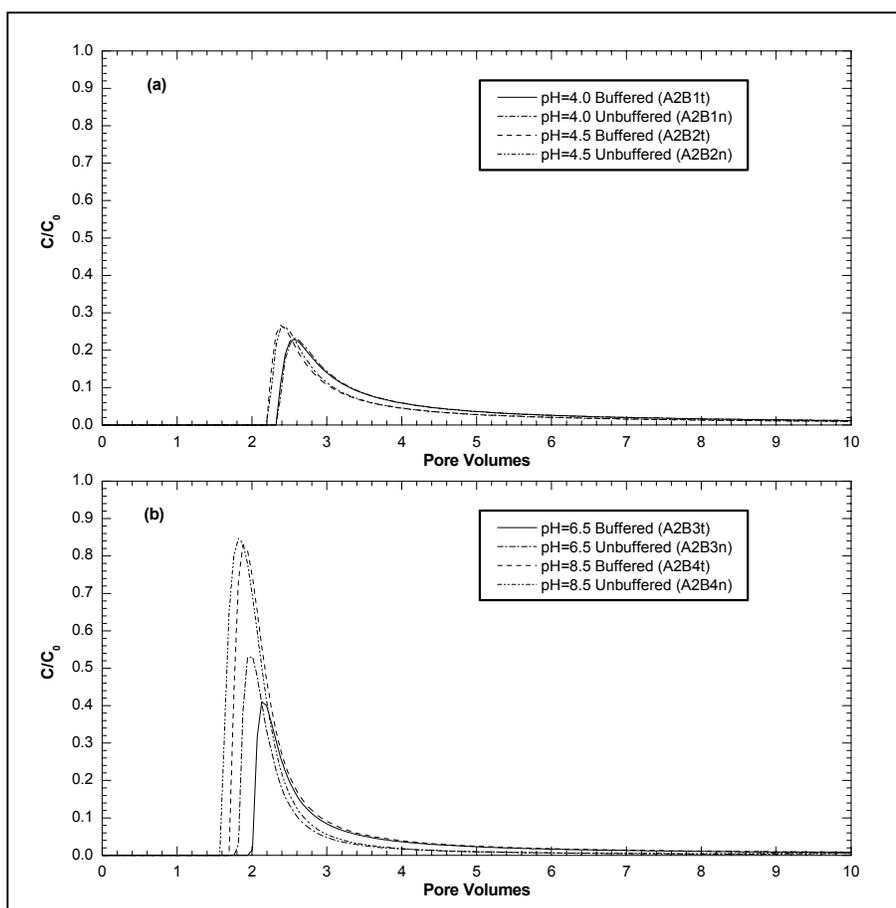


Figura 6. Sensibilidade ao pH (tamponado/não-tamponado), $[SOH]_T = 250 \mu\text{mol kg}^{-1}$: (a) pH 4,0 e 4,5; (b) pH 6,5 e 8,5.

CONCLUSÃO

Modelos de complexação superficial (MCS) podem proporcionar uma descrição mais mecanística do fenômeno de adsorção de contaminantes de traço em águas subterrâneas do que modelos de isoterma, já que levam em conta um conjunto de propriedades superficiais e do soluto na descrição da formação do complexo soluto/superfície. Contudo o procedimento de modelagem pode levar a conjuntos de parâmetros inconsistentes que falham na predição de condições fora da faixa do ajuste. O presente estudo introduziu uma estrutura para o cálculo de conjuntos de parâmetros MCS auto-consistentes para a adsorção de arsenato em goetita, que é extensível a outros ânions polivalentes que adsorvem em sítios superficiais hidroxilados de minerais. A abordagem desenvolvida para o arsênio foi baseada na seleção de diferentes complexos superficiais para a modelagem da adsorção As(V)/goetita, utilizando evidências microscópicas (EXAFS) de complexos de adsorção, o cálculo da cobertura superficial, bem como o ajuste de dados macroscópicos de experimentos em batelada. Foram selecionados quatro complexos superficiais monodentados do arsenato com a goetita, predominantes em diferentes faixas de pH, para a modelagem do transporte de arsênio em colunas de areia revestida com óxidos de ferro, pois estes complexos mostraram-se predominantes na faixa de pH e de concentração do experimento de transporte.

O presente artigo também realizou uma análise de sensibilidade detalhada no modelo de transporte, desenvolvido por da Silva (2005), que considera um sub-modelo MCS para a modelagem da adsorção de arsenato em óxido de ferro, goetita. Foi demonstrado que a sensibilidade do modelo de transporte à concentração dos sítios de adsorção (ou área superficial) é dependente do pH. Os resultados mostraram que o transporte de arsenato em um sistema com maior pH é menos sensível à variabilidade na área superficial específica. Em sistemas heterogêneos, naturais ou engenheirados, isto poderia implicar que a heterogeneidade na área superficial causaria mais dispersão do contaminante em sistemas com menor pH, do que em sistemas com maiores pHs.

O transporte do arsenato é significativamente impactado pelo pH do sistema. A magnitude do impacto da variabilidade do pH é uma função da faixa do pH, como sugerido pelos resultados da presente modelagem. A análise da sensibilidade do modelo de transporte ao tamponamento do pH também mostrou que a estequiometria do processo de adsorção do arsenato pode ter um impacto significativo no pH e subsequente no transporte de arsenato, se o pH não estiver tamponado. Explicações para este comportamento podem ser encontradas para em sistemas bem simples pela observação de curvas de adsorção, pK_a 's e especiação superficial. Porém, para sistemas dinâmicos mais complexos, estas explicações não são triviais. Os resultados mostrados aqui mostram que modelos de isoterma não são robustos o suficiente para prever o comportamento do transporte do arsenato, mesmo para sistemas simples de coluna de areia, assim, relevando a importância de modelos MCS-transporte para obter-se predições mais realísticas do transporte do arsenato.

A análise de sensibilidade realizada mostrou que o modelo de complexação superficial auto-consistente desenvolvido foi capaz de simular resultados de transporte que seriam impossíveis de serem previstos de outra forma, se um modelo de isoterma tivesse sido usado, mesmo para isotermas medidas em diversos pHs. Modelos de isoterma não são capazes de considerar o efeito da adsorção do contaminante no pH do sistema e seu efeito subsequente no transporte. Além disto, o SCM desenvolvido foi capaz de considerar os efeitos combinados da especiação do soluto e da estrutura da superfície e complexo superficial no transporte do arsênio, o que seria impossível de ser modelado com modelos de isoterma. Os resultados apresentados aqui ilustram as características promissoras da abordagem dos modelos de complexação superficial em aplicações em águas subterrâneas, sugerindo que medidas de adsorção em batelada independentes podem ser usadas, dentro da estrutura do MCS, para produzir um modelo de transporte para

águas subterrâneas mais versátil, que represente mecanismos microscópicos e macroscópicos de adsorção, e que seja capaz de levar em conta com mais precisão variações temporais e espaciais nas condições geoquímicas.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Ahmed, K.M. et al., 2004. Arsenic enrichment in groundwater of the alluvial aquifers in Bangladesh: an overview. *Applied Geochemistry*, 19(2): 181-200.
- Akai, J. et al., 2004. Mineralogical and geomicrobiological investigations on groundwater arsenic enrichment in Bangladesh. *Applied Geochemistry*, 19(2): 215-230.
- Anawar, H.M., Akai, J., Mostofa, K.M.G., Safiullah, S. and Tareq, S.M., 2002. Arsenic poisoning in groundwater - Health risk and geochemical sources in Bangladesh. *Environment International*, 27(7): 597-604.
- Arai, Y., Lanzirrotti, A., Sutton, S., Davis, J.A. and Sparks, D.L., 2003. Arsenic Speciation and Reactivity in Poultry Litter. *Environmental Science & Technology*, 37(18): 4083 -4090.
- Ayotte, J.D., Montgomery, D.L., Flanagan, S.M. and Robinson, K.W., 2003. Arsenic in Groundwater in Eastern New England: Occurrence, Controls, and Human Health Implications. *Environmental Science & Technology*, 37(10): 2075 -2083.
- Bhattacharya, P., Welch, A.H., Ahmed, K.M., Jacks, G. and Naidu, R., 2004. Arsenic in groundwater of sedimentary aquifers. *Applied Geochemistry*, 19(2): 163-167.
- Bodéan, F. et al., 2004. Arsenic behaviour in gold-ore mill tailings, Massif Central, France: hydrogeochemical study and investigation of in situ redox signatures. *Applied Geochemistry*, 19(11): 1785-1800.
- Brandenberger, J., Louchouart, P., Herbert, B. and Tissot, P., 2004. Geochemical and hydrodynamic controls on arsenic and trace metal cycling in a seasonally stratified US sub-tropical reservoir. *Applied Geochemistry*, 19(10): 1601-1623.
- Brusseu, M.L. and Srivastava, R., 1999. Nonideal transport of reactive solutes in heterogeneous porous media, 4, Analysis of the Cape Cod natural-gradient field experiment. *Water Resour. Res.*, 35(4): 1113-1126.
- Bundschuh, J. et al., 2004. Groundwater arsenic in the Chaco-Pampean Plain, Argentina: case study from Robles county, Santiago del Estero Province. *Applied Geochemistry*, 19(2): 231-243.
- Cai, Y., Cabrera, J.C., Georgiadis, M. and Jayachandran, K., 2002. Assessment of arsenic mobility in the soils of some golf courses in South Florida. *Science of the Total Environment*, 291(1-3): 123-134.
- Cao, X., Ma, L.Q. and Shiralipour, A., 2003. Effects of compost and phosphate amendments on arsenic mobility in soils and arsenic uptake by the hyperaccumulator, *Pteris vittata* L. *Environmental Pollution*, 126(2): 157-167.
- Clarke, T., 2003. Delta blues. *Nature*, 422: 254 - 256.
- da Silva, E.F., 2005. Numerical Modeling of Arsenic Transport in Groundwater. Ph.D. dissertation Thesis, The University of Michigan, Ann Arbor, 211 pp.
- Darland, J.E. and Inskeep, W.P., 1997. Effects of pH and phosphate competition on the transport of arsenate. *Journal of Environmental Quality*, 26(4): 1133-1139.
- Davis, A., Sellstone, C., Clough, S., Barrick, R. and Yare, B., 1996. Bioaccumulation of arsenic, chromium and lead in fish: Constraints imposed by sediment geochemistry. *Applied Geochemistry*, 11(3): 409-&.
- Davis, J.A. and Kent, D.B., 1990. Surface complexation modeling in aqueous geochemistry. In: M.F. Hochella and A.F. White (Editors), *Mineral-Water Interface Geochemistry. Reviews in Mineralogy*. Mineralogical Society of America, Washington, D.C., pp. 177-260.
- Donahue, R. and Hendry, M.J., 2003. Geochemistry of arsenic in uranium mine mill tailings, Saskatchewan, Canada. *Applied Geochemistry*, 18(11): 1733-1750.
- Dowling, C.B., Poreda, R.J., Basu, A.R., Peters, S.L. and Aggarwal, P.K., 2002. Geochemical study of arsenic release mechanisms in the Bengal Basin groundwater. *Water Resources Research*, 38(9): art. no.-1173.
- Dzombak, D.A. and Morel, F.M.M., 1990. Surface complexation modeling : hydrous ferric oxide. Wiley, New York, 393 pp.
- Evangelou, V.P. and Zhang, Y.L., 1995. A Review - Pyrite Oxidation Mechanisms and Acid-Mine Drainage Prevention. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 25(2): 141-199.
- Farias, S.S. et al., 2003. Natural contamination with arsenic and other trace elements in ground waters of Argentine Pampean Plain. *Science of the Total Environment*, 309(1-3): 187-199.
- Fendorf, S., Eick, M.J., Grossl, P. and Sparks, D.L., 1997. Arsenate and chromate retention mechanisms on goethite .1. Surface structure. *Environmental Science & Technology*, 31(2): 315-320.
- Ferreira da Silva, E., Zhang, C., Serrano Pinto, L., Patinha, C. and Reis, P., 2004. Hazard assessment on arsenic and lead in soils of Castromil gold mining area, Portugal. *Applied Geochemistry*, 19(6): 887-898.
- Foust, J., R. D., Mohapatra, P., Compton-O'Brien, A.-M. and Reifel, J., 2004. Groundwater arsenic in the Verde Valley in central Arizona, USA. *Applied Geochemistry*, 19(2): 251-255.
- Goldberg, S., 1992. Use of Surface Complexation Models in Soil Chemical-Systems. *Advances in Agronomy*, 47: 233-329.
- Goldberg, S. and Sposito, G., 1984. A Chemical-Model of Phosphate Adsorption by Soils .1. Reference Oxide Minerals. *Soil Science Society of America Journal*, 48(4): 772-778.

- Grosz, A.E. et al., 2004. A preliminary geochemical map for arsenic in surficial materials of Canada and the United States. *Applied Geochemistry*, 19(2): 257-260.
- Harvey, C.F. et al., 2002. Arsenic mobility and groundwater extraction in Bangladesh. *Science*, 298(5598): 1602-1606.
- Hayes, K.F., Redden, G., Ela, W. and Leckie, J.O., 1991. Surface Complexation Models - an Evaluation of Model Parameter- Estimation Using Fiteql and Oxide Mineral Titration Data. *Journal of Colloid and Interface Science*, 142(2): 448-469.
- He, B., Liang, L. and Jiang, G.B., 2002. Distributions of arsenic and selenium in selected Chinese coal mines. *Science of the Total Environment*, 296(1-3): 19-26.
- Herbelin, A. and Westall, J., 1999. FITEQL version 4.0 - A computer program for determination of chemical equilibrium constants from experimental data. Report 99-01, Department of Chemistry - Oregon State University, Corvallis, Oregon.
- Karim, M., 2000. Arsenic in groundwater and health problems in Bangladesh. *Water Research*, 34(1): 304-310.
- Kent, D.B., Abrams, R.H., Davis, J.A., Coston, J.A. and LeBlanc, D.R., 2000. Modeling the influence of variable pH on the transport of zinc in a contaminated aquifer using semiempirical surface complexation models. *Water Resources Research*, 36(12): 3411-3425.
- Khan, B.I., Solo-Gabriele, H.M., Dubey, B.K., Townsend, T.G. and Cai, Y., 2004. Arsenic Speciation of Solvent-Extracted Leachate from New and Weathered CCA-Treated Wood. *Environmental Science & Technology*, 38(17): 4527 - 4534.
- Kim, J.-Y., Davis, A.P. and Kim, K.-W., 2003. Stabilization of available arsenic in highly contaminated mine tailings using iron. *Environmental Science & Technology*, 37(1): 189-195.
- Kim, M.-J., 1999. Arsenic dissolution and speciation in groundwater of southeast Michigan. Ph.D. dissertation Thesis, University of Michigan, Ann Arbor, 201 pp.
- Kim, M.J., Nriagu, J. and Haack, S., 2002. Arsenic species and chemistry in groundwater of southeast Michigan. *Environmental Pollution*, 120(2): 379-390.
- Kim, M.-J., Nriagu, J. and Haack, S., 2000. Carbonate ions and arsenic dissolution by groundwater. *Environmental Science and Technology*, 34(15): 3094-3100.
- Kirkner, D.J., Jennings, A.A. and Theis, T.L., 1985. Multisolute Mass Transport with Chemical Interaction Kinetics. *Journal of Hydrology*, 76(1-2): 107-117.
- Koretsky, C., 2000. Significance of surface complexation reactions in hydrologic systems: A geochemist's perspective. *Journal of Hydrology*, 230(3): 127-171.
- Korte, N.E. and Fernando, Q., 1991. A Review of Arsenic(III) in Groundwater. *Critical Reviews in Environmental Control*, 21(1): 1-39.
- Magalhães, V.F., Carvalho, C.E.V. and Pfeiffer, W.C., 2001. Arsenic contamination and dispersion in the Engenho Inlet, Sepetiba Bay, SE, Brazil. *Water Air and Soil Pollution*, 129(1-4): 83-90.
- Manceau, A., 1995. The mechanism of anion adsorption on iron oxides: Evidence for the bonding of arsenate tetrahedra on free Fe(O, OH)₆ edges. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 59(17): 3647-3653.
- Manning, B.A. and Goldberg, S., 1996. Modeling competitive adsorption of arsenate with phosphate and molybdate on oxide minerals. *Soil Science Society of America Journal*, 60(1): 121-131.
- Matschullat, J. et al., 2000. Human and environmental contamination in the Iron Quadrangle, Brazil. *Applied Geochemistry*, 15(2): 181-190.
- McArthur, J.M., 1999. Arsenic poisoning in the Ganges delta - Reply. *Nature*, 401(6753): 546-547.
- Morrell, J.J., Keefe, D. and Baileys, R.T., 2003. Copper, zinc, and arsenic in soil surrounding Douglas-fir poles treated with ammoniacal copper zinc arsenate (ACZA). *Journal of Environmental Quality*, 32(6): 2095-2099.
- Nico, P.S., Fendorf, S.E., Lowney, Y.W., Holm, S.E. and Ruby, M.V., 2004. Chemical Structure of Arsenic and Chromium in CCA-Treated Wood: Implications of Environmental Weathering. *Environmental Science and Technology*, 38(19): 5253 - 5260.
- Nriagu, J., 2002. Arsenic poisoning through the ages. In: W.T. Frankenberger, Jr. (Editor), *Environmental chemistry of arsenic. Books in soils, plants, and the environment*. Marcel Dekker, New York, pp. 1-26.
- O'Neill, P., 1995. Arsenic. In: B.J. Alloway (Editor), *Heavy metals in soils*. Blackie Academic, London, pp. 105-121.
- Pandey, P.K., Yadav, S., Nair, S. and Bhui, A., 2002. Arsenic contamination of the environment - A new perspective from central-east India. *Environment International*, 28(4): 235-245.
- Parkhurst, D.L. and Appelo, C.A.J., 1999. User's guide to PHREEQC (version 2) - A computer program for speciation, batch-reaction, one-dimensional transport, and inverse geochemical calculations. *Water Resources Inv. Report 99-4259*, U.S. Geological Survey, Denver, Colorado.
- Peters, S.C. and Blum, J.D., 2003. The source and transport of arsenic in a bedrock aquifer, New Hampshire, USA. *Applied Geochemistry*, 18(11): 1773-1787.
- Peters, S.C., Blum, J.D., Klaue, B. and Karagas, M.R., 1999. Arsenic occurrence in New Hampshire drinking water. *Environmental Science & Technology*, 33(9): 1328-1333.
- Pokrovski, G.S., Kara, S. and Roux, J., 2002. Stability and solubility of arsenopyrite, FeAsS, in crustal fluids. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 66(13): 2361-2378.
- Reimann, C. and Caritat, P., 1998. *Chemical elements in the environment: factsheets for the geochemist and environmental scientist*. Springer-Verlag, Berlin, pp. 42-45.

- Rice, K.C., Conko, K.M. and Hornberger, G.M., 2002. Anthropogenic sources of arsenic and copper to sediments in a suburban lake, northern Virginia. *Environmental Science & Technology*, 36(23): 4962-4967.
- Rice, K.C., Conko, K.M. and Hornberger, G.M., 2003. Response to Comment on "Anthropogenic Sources of Arsenic and Copper to Sediments in a Suburban Lake, Northern Virginia". *Environmental Science & Technology*, 37(11): 2626-2626.
- Robinson, B., Duwigh, C., Bolanc, N., Kannathasand, M. and Saravanand, A., 2003. Uptake of arsenic by New Zealand watercress (*Lepidium sativum*). *The Science of The Total Environment*, 301(1-3): 67-73.
- Roddick-Lanzilotta, A.J., McQuillan, A.J. and Craw, D., 2002. Infrared spectroscopic characterisation of arsenate (V) ion adsorption from mine waters, Macraes mine, New Zealand. *Applied Geochemistry*, 17(4): 445-454.
- Rodriguez, R., Ramos, J.A. and Armienta, A., 2004. Groundwater arsenic variations: the role of local geology and rainfall. *Applied Geochemistry*, 19(2): 245-250.
- Samecka-Cymerman, A. and Kempers, A.J., 1994. Aquatic Bryophytes as Bioindicators of Arsenic Mineralization in Polish and Czech Sudety Mountains. *Journal of Geochemical Exploration*, 51(3): 291-297.
- Savage, K.S., Tingle, T.N., O'Day, P.A., Waychunas, G.A. and Bird, D.K., 2000. Arsenic speciation in pyrite and secondary weathering phases, Mother Lode Gold District, Tuolumne County, California. *Applied Geochemistry*, 15(8): 1219-1244.
- Scott, M.J., Brooks, N.H. and Morgan, J.J., 1991. Kinetics of adsorption and redox processes on iron and manganese oxides: reactions of As(III) and Se(IV) at goethite and birnessite surfaces. EQL report ; no. 33;. Environmental Quality Laboratory, California Institute of Technology, Pasadena, Calif., 241 pp.
- Sherman, D.M. and Randall, S.R., 2003. Surface complexation of arsenic(V) to iron(III) (hydr)oxides: Structural mechanism from ab initio molecular geometries and EXAFS spectroscopy. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 67(22): 4223-4230.
- Smedley, P.L. and Kinniburgh, D.G., 2002. A review of the source, behaviour and distribution of arsenic in natural waters. *Applied Geochemistry*, 17(5): 517-568.
- Spallholz, J.E., Boylan, L.M. and Rhaman, M.M., 2004. Environmental hypothesis: is poor dietary selenium intake an underlying factor for arsenicosis and cancer in Bangladesh and West Bengal, India? *Science of The Total Environment*, 323(1-3): 21-32.
- Sracek, O., Choquette, M., Gelinis, P., Lefebvre, R. and Nicholson, R.V., 2004. Geochemical characterization of acid mine drainage from a waste rock pile, Mine Doyon, Quebec, Canada. *Journal of Contaminant Hydrology*, 69(1-2): 45-71.
- Szramek, K., Walter, L.M. and McCall, P., 2004. Arsenic mobility in groundwater/surface water systems in carbonate-rich Pleistocene glacial drift aquifers (Michigan). *Applied Geochemistry*, 19(7): 1137-1155.
- Taggart, M.A. et al., 2004. The distribution of arsenic in soils affected by the Aznalcollar mine spill, SW Spain. *Science of The Total Environment*, 323(1-3): 137-152.
- Tareq, S.M., Safiullah, S., Anawar, H.M., Rahman, M.M. and Ishizuka, T., 2003. Arsenic pollution in groundwater: a self-organizing complex geochemical process in the deltaic sedimentary environment, Bangladesh. *Science of the Total Environment*, 313(1-3): 213-226.
- Thornburg, K. and Sahai, N., 2004. Arsenic Occurrence, Mobility, and Retardation in Sandstone and Dolomite Formations of the Fox River Valley, Eastern Wisconsin. *Environmental Science and Technology*, 38(19): 5087 - 5094.
- Townsend, T.G., Solo-Gabriele, H., Tolaymat, T. and Stook, K., 2003. Impact of chromated copper arsenate (CCA) in wood mulch. *Science of the Total Environment*, 309(1-3): 173-185.
- USEPA, 2002. Implementation Guidance for the Arsenic Rule - Drinking Water Regulations for Arsenic and Clarifications to Compliance and New Source Contaminants Monitoring. EPA-816-K-02-018, U.S. Environmental Protection Agency.
- USGS, 2000. Arsenic in ground-water resources of the United States. Fact Sheet FS-063-00, U.S. Geological Survey.
- Utsunomiya, S., Jensen, K.A., Keeler, G.J. and Ewing, R.C., 2004. Direct Identification of Trace Metals in Fine and Ultrafine Particles in the Detroit Urban Atmosphere. *Environmental Science & Technology*, 38(8): 2289 - 2297.
- Viswanathan, H.S., Robinson, B.A., Valocchi, A.J. and Triay, I.R., 1998. Reactive transport model of neptunium migration from the potential repository at Yucca Mountain. *Journal of Hydrology*, 209(1-4 Aug 1998): 251-280.
- Waychunas, G.A., Davis, J.A. and Fuller, C.C., 1995. Geometry of Sorbed Arsenate on Ferrihydrite and Crystalline FeOOH - Reevaluation of EXAFS Results and Topological Factors in Predicting Sorbate Geometry, and Evidence for Monodentate Complexes. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 59(17): 3655-3661.
- Waychunas, G.A., Fuller, C.C., Rea, B.A. and Davis, J.A., 1996. Wide angle X-ray scattering (WAXS) study of "two-line" ferrihydrite structure: Effect of arsenate sorption and counterion variation and comparison with EXAFS results. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 60(10): 1765-1781.
- Waychunas, G.A., Rea, B.A., Fuller, C.C. and Davis, J.A., 1993. Surface-Chemistry of Ferrihydrite: Part 1. EXAFS Studies of the Geometry of Coprecipitated and Adsorbed Arsenate. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 57(10): 2251-2269.
- Webmineral.com, 2004. Goethite mineral data. <http://webmineral.com/data/Goethite.shtml>.

- Webster, J.G., 1999. Arsenic. In: C.P. Marshall and R.W. Fairbridge (Editors), Encyclopedia of geochemistry. Kluwer Academic Publishers, Boston, pp. 21-23.
- Welch, A.H., Westjohn, D.B., Helsel, D.R. and Wanty, R.B., 2000. Arsenic in ground water of the United States: Occurrence and geochemistry. *Ground Water*, 38(4): 589-604.
- Westall, J.C. and Hohl, H., 1980. A comparison of electrostatic models for the oxide/solution interface. *Advances in Colloid and Interface Science*, 12: 265-294.
- Yu, W.H., Harvey, C.M. and Harvey, C.F., 2003. Arsenic in groundwater in Bangladesh: A geostatistical and epidemiological framework for evaluating health effects and potential remedies. *Water Resources Research*, 39(6).
- Zachara, J.M. and Westall, J.C., 1999. Chemical modeling of ion adsorption in soils. In: D.L. Sparks (Editor), *Soil physical chemistry*. CRC Press, Boca Raton, Florida, pp. 409.
- Zheng, Y. et al., 2004. Redox control of arsenic mobilization in Bangladesh groundwater. *Applied Geochemistry*, 19(2): 201-214.