

COMPORTAMENTO DE ÍONS POTÁSSIO, SÓDIO E COBRE, EM AQUÍFEROS – RESULTADOS PRELIMINARES

Daniela da Conceição Gamito¹; Raphael Hypolito²; Marisa Santiago Pugas³, Ernesto Sumi⁴

RESUMO

Apenas 2% das reservas hídricas do planeta são de água doce dos quais 97% encontram-se no subsolo na forma de água subterrânea. Estas, por sua vez, ao contrário das águas superficiais, possuem grandes períodos de residência e, uma vez contaminadas, exigem longos períodos para que ocorra sua descontaminação. Assim, passa a ser de grande interesse o conhecimento da dinâmica da água desde sua infiltração na superfície do solo, aos diferentes compartimentos do aquífero - Zona Saturada, Franja Capilar e Zona Não Saturada. O comportamento da água e seus constituintes em solução, aqui representados pelos íons sódio, potássio e cobre, está sendo estudado em tubos de acrílico, com base fechada, preenchidos com materiais de várias naturezas como esferas de vidro, areia, argilomineral e solo. Os resultados indicarão a distribuição iônica nos “aquíferos” e permitirão que se determinem a ordem de migração e de estabilidade em função das propriedades dos íons como: carga, raio iônico, potencial iônico etc. O comportamento iônico dos experimentos nortearão novos caminhos e melhorias das técnicas de remediação.

ABSTRACT

In the last years the scarcity of freshwater in the world has become one of the greatest threats to the economic and social development around the globe. This work using acrylic columns filled with different natural and artificial materials, through six groups of experiments, will allow better understanding of the dynamics of water since their infiltration into the soil surface, until the different compartments of an aquifer: Saturated Zone, Capillary Fringe and Unsaturated Zone. The tests shall be carried out in transparent containers and small size, with ionic movement will occur in a single direction, the vertical. To establish the experimental parameters will be tested various techniques that can reproduce the phenomena of mobilising water in soil. The results will indicate paths to more rational and efficient use especially in remediation processes.

PALAVRAS-CHAVE: Íons de metais pesados, água subterrâneas, contaminação.

¹ Instituto de Geociências – Universidade de São Paulo. Rua do Lago, 562 – São Paulo/SP. (11) 3091-4145, daniela.gamito@usp.br.

² Instituto de Geociências – Universidade de São Paulo. Rua do Lago, 562 – São Paulo/SP. (11) 3091-4145, rhyppo@igc.usp.br.

³ Instituto de Geociências – Universidade de São Paulo. Rua do Lago, 562 – São Paulo/SP. (11) 3091-4145, mspugas@usp.br

⁴ Instituto de Geociências – Universidade de São Paulo. Rua do Lago, 562 – São Paulo/SP. (11) 3091-4145, ernesto.sumi@gmail.com

1- INTRODUÇÃO

No Brasil a água subterrânea tem papel importante no abastecimento público podendo-se destacar inúmeros municípios localizados no oeste paulista localizados sobre o Aquífero Bauru e na porção aflorante do Aquífero Guarani.

As águas dos aquíferos do Estado de São Paulo têm, de forma geral, boa qualidade, atendendo aos padrões de potabilidade e, portanto, adequadas ao consumo humano, contudo, as ocorrências de contaminação por substâncias de origem natural ou antrópica, mesmo que pontuais, devem ser controladas para não comprometerem as reservas subterrâneas dos aquíferos (Iritani, 2008).

A maioria dos danos oriundos de passivos ambientais resulta na poluição do subsolo e do consequente dano a água subterrânea. Por essa razão é de extrema importância o conhecimento dos possíveis efeitos de poluentes na água subterrânea/solo e dos seus mecanismos de transporte (Schiantz, 1999).

A infiltração de contaminantes no solo pode ocorrer de inúmeras maneiras, de forma acidental como vazamentos de oleodutos vazamentos de gasolina etc. e intencional como se observa nos descartes/despejos de resíduos. Junto aos diferentes tipos de contaminação ambiental frequentemente são associados os termos elementos-traço e metais pesados que, em suas várias formas iônicas podem representar o papel de poluentes das águas subterrâneas. Portanto, o estudo desses íons no solo se faz imprescindível, para que sejam entendidos seus comportamentos nesse ambiente como, por exemplo, mobilidade (disponibilidade), fixação nos aquíferos etc.

No solo, além da participação estrutural, a presença de íons metálicos ocorre preferencialmente sob a forma adsorvida à superfície mineral, e/ou em solução intersticial, na forma complexada ou como coloides. Sua disponibilidade também é função das condições químicas e físico-químicas reinantes no meio, bem como de outras características como as mineralógicas, texturais, pH, CTC etc.

O estudo do comportamento dos íons metálicos no solo é imprescindível, para que sejam entendidas suas propriedades de mobilidade e fixação nos aquíferos e assim se tenham facilitados especialmente técnicas de remediação.

Por mais homogêneo que um solo possa parecer ele apresenta variações em suas características, e o acompanhamento experimental possibilita estabelecer relações entre suas propriedades e de seus constituintes. Trabalhos experimentais são importantes, uma vez que tornam possível deter maior controle dos parâmetros que ocorrem no meio natural. Experimentalmente é possível o controle de diversas condições que atuam no experimento, isolando-os ou trabalhando com apenas um deles ou em um conjunto de dois ou mais fatores.

Como no meio natural, no ambiente do solo ocorrem fenômenos como os de capilaridade podem ser observados em todas as direções. Com o intuito de se deter maior controle sobre todos os parâmetros, neste trabalho, ao invés de utilizar recipientes com grandes dimensões como tanques, os ensaios foram realizados em tubos de pequeno diâmetro cuja movimentação iônica se dá praticamente em apenas uma direção: a vertical.

Nos processos de remediação é de extrema importância conhecer o comportamento iônico dos agentes poluidores para que sejam definidas as técnicas a serem utilizadas, desta forma é de extrema importância o conhecimento da dinâmica dos íons intersticiais e adsorvidos as partículas coloidais do solo de um aquífero.

Neste trabalho estão sendo desenvolvidos experimentos para o estudo do comportamento dos íons K, Na, Cu em aquíferos.

Os dados obtidos, consorciados aos resultados já produzidos em outras pesquisas realizadas, constituirão a base para melhor compreensão da dinâmica da água desde a infiltração na superfície do solo, sua percolação até atingir a Zona Saturada e os processos através dos quais o soluto é transportado e fixado nos diferentes compartimentos de um aquífero

Este trabalho tem como foco principal o comportamento catiônico nas três zonas de um aquífero artificial composto de materiais de naturezas diversas.

Neste trabalho a escolha do estudo do comportamento dos íons sódio e potássio foi feita por estes fazerem parte do grupo catiônico de maior concentração nas águas naturais e por serem constituintes maiores, da composição mineralógica dos mais comuns minerais da crosta terrestres, os feldspatos.

O íon cobre (II), foi escolhido para estudos devido ao fato de seus compostos apresentarem vasto campo de aplicação.

2- MATERIAIS E MÉTODOS

Os experimentos foram realizados no Laboratório de Hidrogeoquímica III do Centro de Pesquisas de Água Subterrânea (CEPAS) do Instituto de Geociências da Universidade de São Paulo.

Para os experimentos que simulam a contaminação de aquíferos, foram utilizadas colunas de acrílico preenchidas com vários materiais representando solos como microesferas de vidro, areia quartzosa, caulim, latossolo não contaminado etc. Será realizada também campanha para coletas de amostras de um perfil de solo de uma área contaminada dentro da Grande São Paulo.

Em experiências dessa natureza, com uso de colunas, obtém-se bons e seguros resultados, uma vez que elas permitem controles de parâmetros experimentais semelhantes àqueles que ocorrem no meio natural.

Experiências operadas com colunas permitem, pela sua verticalidade estudos de perfis de solo, uma vez que as soluções são dirigidas apenas na direção vertical pela ação da gravidade.

Como a ascensão capilar depende da umidade do solo, para mantê-la constante, no topo dos tubos foram mantidos fechados com papel plástico e pequenos orifícios feitos com agulha para manter o equilíbrio das pressões interna/externa.

Foram testadas colunas de vidro e de acrílico (cast), sendo as de acrílicos, por serem mais versáteis, e de fácil tratamento foram adotadas para a execução dos trabalhos e como agentes contaminantes foram utilizadas soluções de sais puros com concentrações 1/10 e 1/100 de seus equivalentes-gramas.

Foram utilizadas soluções dos cátions sódio, potássio e cobre, escolhidos por serem de fácil determinação analítica. O sódio e potássio foram analisados por espectroscopia de chama e o cobre por colorimetria e por espectrofotometria de absorção atômica. Eles foram também escolhidos porque o sódio e o potássio, juntamente com cálcio e magnésio, fazem parte do grupo catiônico de maior concentração nas águas naturais e por fazerem parte, como constituintes maiores, da composição mineralógica dos mais comuns minerais da crosta terrestres – os feldspatos. O cobre (II) foi escolhido como representante dos íons de metais pesados poluentes. Ele é amplamente utilizado como catalisador, agente dessulfurizante, como branqueador na indústria petrolífera, mordente na indústria têxtil, agente oxidante em corantes e fungicidas, pintura de cascos de navios, em baterias, eletrodos etc.

Nas experiências foram testadas soluções com os íons, individualmente, e serão estudados também em misturas de suas soluções.

Todas as colunas possuem suas bases fechadas com uma placa também de acrílico no fundo

As colunas de acrílico foram lavadas, secas e graduadas em centímetros. Em seguida foram fixadas em uma grade de aço sobre a bancada do laboratório (Figura 1) e algumas montadas em suporte universal (Figura 2)



Figura 1 - Colunas de acrílico fixadas sobre a bancada do laboratório.



Figura 2 - Coluna de acrílico utilizada nos experimentos montada em suporte universal

Para que se obtivesse distribuição uniforme do substrato sólido ele foi assentado com o auxílio de um funil.

Nas colunas, em cada experimento foram utilizados como substrato microesferas de vidro (material inerte), areia, caulim, e latossolo. Elas foram preenchidas com esses materiais até a altura de 40 cm. Todos os experimentos foram preparados da mesma maneira.

No experimento realizado com latossolo, após o assentamento do material que atua como substrato, pela parte superior de cada coluna foi percolada água deionizada, criou-se, assim um

“aquífero livre”. Aguardou-se o período específico até que o nível freático se estabilizasse. Em seguida percolou-se solução iônica contaminante. Os experimentos realizados com solo tiveram tratamento diferenciado, devido à velocidade do fluxo d’água neste material.

Após o período de percolação específico de cada experimento, as colunas foram mantidas a -14°C por 24 horas e em seguida fatiadas com auxílio de serra circular separando o material em três ou mais zonas (Figura 3).

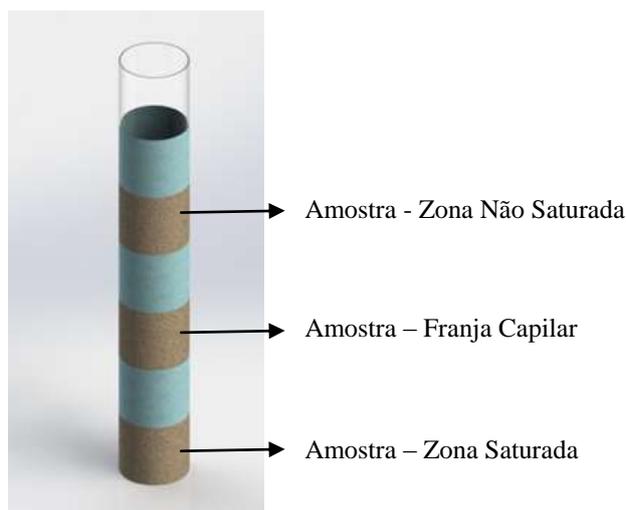


Figura 3 – Representação esquemática das porções das colunas de acrílico que são retiradas para análise.

Para determinação de íons metálicos intersticiais e adsorvidos ao solo, das amostras foram efetuadas extrações, respectivamente com água deionizada e com ácido nítrico (8M). As extrações iônicas intersticiais foram executadas conforme metodologia proposta por Hypolito (2011). As extrações nítricas foram enviadas para exame no laboratório no equipamento ICPOES. Já as análises das extrações aquosas foram realizadas no Laboratório de Hidrogeoquímica III do CEPAS.

3- CONSIDERAÇÕES SOBRE OS RESULTADOS

Nos experimentos comprovou-se, através de um grande número de experiências, que na Franja Capilar sempre, numa altura média do perfil do solo da coluna, tem-se um máximo de concentração iônica.

Em todos os experimentos constatou-se um acréscimo bem definido seguido de uma diminuição marcante, indicando um tempo de residência iônico elevado bastante acentuado.

A maior concentração atingida na porção central da franja se deve aos capilares que compõem a fase fixa e que limitam a difusão iônica entre os meios líquidos. Nessa região se tem uma fase

estacionária seca, consequência da parte da franja que impede, pelas extremidades capilares, a passagem líquida. Esta fase seca, na região capilar, muitas vezes contem gases além da fase líquida de soluções.

Os experimentos realizados neste trabalho até o momento permitem afirmar que, de modo geral, há contínua fixação (adsorção) do Na^+ , K^+ e Cu^{2+} , em função do tempo e que, apesar de distribuídos nas três regiões do “aquífero”, apresenta na maioria dos experimentos, um tempo de residência significativamente mais elevado na franja capilar. Ainda na franja capilar para a passagem de íons para a Zona Saturada eles têm de vencer a Região Saturada por Capilaridade que consiste em uma fase móvel, semi-saturada, que se estende até o início da Zona Saturada.

É de se levar em conta também parâmetros como efeito do peso atômico, o número de coordenação sobre o raio iônico, coeficiente de difusão em que se tem maior valor para o potássio ($\text{K}^+ = 19,6$; $\text{Na}^+ = 13,3$ e $\text{Cu}^{2+} = 7,13$), raios iônicos, mobilidade iônica ($\text{K} = 7,352$; $\text{Cu} = 5,56$ e $\text{Na} = 5,19$) etc.

Na Zona Saturada, os íons que não foram adsorvidos, que não reagiram e que para aí migraram, inicialmente é de baixa concentração e aumenta gradativamente em função do gradiente de concentração que obedece a Lei de Fick que trata de um fenômeno de difusão e sobrepõe seu efeito de região de maior concentração para a mais diluída.

Na Zona Saturada tem-se maior quantidade de água, maior mobilidade iônica e, com isso, maior dispersão e menor concentração para igual área de outra zona.

O comportamento dos íons Na, K, Cu e Mn será também estudado em experimentos como aqueles até aqui realizados, no entanto, agora em misturas dos íons aos pares e em conjunto. Neste caso o experimento permitirá que se defina a velocidade de migração iônica nas condições experimentais.

Na próxima etapa deste trabalho será desenvolvida uma ou mais atividades de campo para coleta de amostras de uma região contaminada. Este solo deverá ser caracterizado e terá estudado seu perfil quanto as distribuições iônicas estudadas neste trabalho. A partir desses resultados, será possível que se estude o comportamento de outros componentes metálicos como zinco, cromo e chumbo.

Ainda faz parte deste projeto coletas de amostra de solo contaminado de uma região da Grande São Paulo e as análises químicas desse perfil do solo indicarão sua distribuição iônica no meio natural.

4- CONCLUSÕES

Os resultados dos testes até agora realizados mostraram-se bastante promissores e certamente permitirão que se definam parâmetros físico-químicos importantes como velocidade de migração iônica, sequência de sorção (absorção e adsorção) e distribuição iônica em aquíferos.

Assim, os resultados permitirão também que se conheçam a sequência de migração, a estabilidade iônica em relação aos diferentes compartimentos de um aquífero em função de propriedades como raio iônico, carga, potencial iônico, força iônica etc. Os dados contribuirão para melhor rendimento nos processos de remediação e aperfeiçoamento de suas técnicas.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

IRITANI, M.A.; EZAKI, S. 2009. Cadernos de Educação Ambiental. As águas subterrâneas do Estado de São Paulo. Secretaria de Estado do Meio Ambiente – SMA. ISBN 978.85.86624.56.8. 2a Edição. p. 104.

SCHIANTZ, B. 1999. Passivos Ambientais: Levantamento Histórico, avaliação da periculosidade, ações de recuperação .Curitiba. SENAI. ISBN. 8572680039 . 200 p

HYPOLITO, R.; ANDRADE, S.; EZAKI, S. 2011. Geoquímica da Interação Água/Rocha/Solo – Estudos preliminares. 1 ed. São Paulo. All Print Editora. ISBN-10:8577188795.v 01. 450 p.