



UNIVERSIDADE DE TRÁS-OS-MONTES E ALTO-DOURO

Departamento de Geologia - ECVA

GEOQUÍMICA DAS ÁGUAS SUBTERRÂNEAS

Parte I - Reacções de equilíbrio: conceitos teóricos e exercícios de aplicação

adaptado de:

Groundwater Geochemistry - A practical Guide to Modeling of Natural and Contaminated Aquatic Systems (2002). Broder J. Merkel & Britta Planer-Friedrich (D. K. Nordstrom, Ed.). Springer-Verlag Berlin Heidelberg.

e de:

Geochemistry, Groundwater And Pollution, 2ª edição (2005). C. A. J. Appelo e D. Postma.
A. A. Balkema Publishers.

APONTAMENTOS PARA A UNIDADE CURRICULAR DE
GEOQUÍMICA AMBIENTAL – MÓDULO DE HIDROGEOQUÍMICA

Por

Maria do Rosário Melo Costa

&

Paula Freire Ávila

Tabela de conteúdos	Pág.
1. Conceitos teóricos	
1.1 Reacções de equilíbrio	1
1.1.1 Introdução	1
1.1.2 Fundamentos termodinâmicos	4
<i>1.1.2.1 Lei da acção de massas</i>	4
<i>1.1.2.2 Energia livre de Gibbs</i>	6
<i>1.1.2.3 Regra das fases de Gibbs</i>	7
<i>1.1.2.4 Actividade</i>	8
<i>1.1.2.5 Força iónica</i>	10
<i>1.1.2.6 Cálculo dos coeficientes de actividade</i>	10
1.1.2.6.1 Teoria da dissociação iónica	10
1.1.2.6.2 Teoria da interacção iónica	13
<i>1.1.2.7 Teoria da dissociação iónica e interacção iónica</i>	15
1.1.3 Interacções na fronteira entre as fases líquido-gás	18
<i>1.1.3.1 Lei de Henry</i>	18
1.1.4 Interacções na fronteira entre as fases líquido-sólido	19
<i>1.1.4.1 Dissolução e precipitação</i>	19
1.1.4.1.1 Produto de solubilidade	19
1.1.4.1.2 Índice de saturação	21
1.1.4.1.3 Fases minerais limitantes	23
<i>1.1.4.2 Sorção</i>	26
1.1.4.2.1 Substâncias hidrofóbicas/hidrofílicas	26
1.1.4.2.2 Troca iónica	27
1.1.4.2.3 Descrição matemática da sorção	33
1.1.5 Interacções na fase líquida	38
<i>1.1.5.1 Complexação</i>	38
<i>1.1.5.2 Processos Redox</i>	40
1.1.5.2.1 Medição do potencial redox	41
1.1.5.2.2 Cálculo do potencial redox	42
1.1.5.2.3 Apresentação em diagramas de predominância	46
1.1.5.2.4 Tampões redox	51
1.1.5.2.5 Significado das reacções redox	52

2. Exercícios de aplicação	56
Exercício 1: Adição de gesso a uma água subterrânea rica em flúor	58
Exercício 2: Cálculo da força iónica e do coeficiente de actividade iónica	60
Exercício 3:	62
3.1. Cálculo das concentrações de Ca^{2+} e F^- em 10 mmol NaCl/L	62
3.2. Cálculo da contribuição do Ca^{2+} e F^- para a força iónica, numa solução de 0.01 M NaCl	62
3.3. Cálculo dos coeficientes de actividade (f) correctos e as concentrações corrigidas de Ca^{2+} e F^-	62
3.4. Qual o aumento da solubilidade numa solução 0.1 M NaCl	62
Exercício 4: Cálculo da solubilidade do gesso	63
Exercício 5: Cálculo dos produtos de solubilidade a partir dos valores da energia livre de Gibbs	65
Exercício 6: Dependência do produto de solubilidade com a variação da temperatura	66
Exercício 7: Calcular a especiação redox com a equação de Nernst	67
Referências	69

1. Conceitos teóricos

1.1 Reacções de equilíbrio

1.1.1 Introdução

As reacções químicas determinam a ocorrência, distribuição e o comportamento das espécies aquáticas na água. As espécies aquáticas são definidas como substâncias orgânicas e inorgânicas dissolvidas na água em contraste com os colóides (1-1000 nm) e partículas (> 1000 nm). Esta definição abarca os aniões e catiões livres assim como os complexos (Cap.1.1.5.1). O termo complexo aplica-se a espécies com carga negativa, tais como, OH^- , HCO_3^- , CO_3^{2-} , SO_4^{2-} , NO_3^- e PO_4^{3-} e espécies com carga positiva, tais como, ZnOH^+ , $\text{CaH}_2\text{PO}_4^+$, CaCl^+ e espécies com carga zero, tais como, CaCO_3^0 , FeSO_4^0 ou NaHCO_3^0 assim como ligantes orgânicos. A tabela 1 fornece um sumário dos elementos inorgânicos mais relevantes e exemplos das suas espécies dissolvidas.

Tabela 1. Elementos inorgânicos e exemplos das espécies aquosas

Elementos	
Elementos maiores (> 5 mg/L)	
Cálcio (Ca)	Ca^+ , CaCO_3^0 , CaHCO_3^+ , CaOH^+ , CaSO_4^0 , CaHSO_4^+ , $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2^0$, $\text{CaB}(\text{OH})_4^+$, $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})^+$, CaCl^+ , CaCl_2^0 , CaF^+ , $\text{CaH}_2\text{PO}_4^+$, CaHPO_4^0 , CaNO_3^+ , $\text{CaP}_2\text{O}_7^{2-}$, CaPO_4^-
Magnésio (Mg)	Mg^{2+} , MgCO_3^0 , MgHCO_3^+ , MgOH^+ , MgSO_4^0 , MgHSO_4^+
Sódio (Na)	Na^+ , NaCO_3^- , NaHCO_3^0 , NaSO_4^- , NaHPO_4^- , NaF^0
Potássio (K)	K^+ , KSO_4^- , KHPO_4^-
Carbono (C)	HCO_3^- , CO_3^{2-} , $\text{CO}_2(\text{g})$, $\text{CO}_2(\text{aq})$, Me^ICO_3^- , $\text{Me}^I\text{HCO}_3^0$, $\text{Me}^{II}\text{CO}_3^0$, $\text{Me}^{II}\text{HCO}_3^+$, $\text{Me}^{III}\text{CO}_3^+$ (Me – metano)
Enxofre (S)	SO_4^{2-} , $\text{H}_2\text{S}(\text{g}/\text{aq})$, HS^- e complexos sulfuretos metálicos, $\text{Me}^{(2)}\text{SO}_4^0$, $\text{Me}^{(2)}\text{HSO}_4^+$ e os adicionais complexos metálicos com metais uni ou multi valentes
Cloro (Cl)	Cl^- , CaCl^+ , CaCl^0 e os adicionais complexos de cloro com metais uni ou multi valentes
Nitrogénio (N)	NO_3^- , NO_2^- , $\text{NO}(\text{g}/\text{aq})$, $\text{NO}_2(\text{g}/\text{aq})$, $\text{N}_2\text{O}(\text{g}/\text{aq})$, $\text{NH}_3(\text{g}/\text{aq})$, NH_4^+ , $\text{Me}^{II}\text{NO}_3^+$
Sílica (Si)	H_4SiO_4^0 , H_3SiO_4^- , $\text{H}_2\text{SiO}_4^{2-}$, SiF_6^{2-} , $\text{UO}_2\text{H}_3\text{SiO}_4^+$
Elementos menores (0.1-5 mg/L)	
Boro (B)	$\text{B}(\text{OH})_3^0$, $\text{BF}_2(\text{OH})_2^-$, BF_3OH^- , BF_4^-

Flúor (F)	F ⁻ , AgF ⁰ , AlF ²⁺ , AlF ²⁺ , AlF ³ ⁰ , AlF ⁴ ⁻ , AsO ₃ F ²⁻ , BF ₂ (OH) ₂ , BF ₃ OH, BF ₄ ⁻ , BaF ⁺ , CaF ⁺ , CuF ⁺ , FeF ⁺ , FeF ²⁺ , FeF ₂ ⁺ , H ₂ F ₂ ⁰ , H ₂ PO ₃ F ⁰ , HAsO ₃ F, HF ⁰ , HF ₂ , HPO ₃ F, MgF ⁺ , MnF ⁺ , NaF ⁰ , PO ₃ F ²⁻ , PbF ⁺ , PbF ₂ ⁰ , Sb(OH) ₂ F ⁰ , SiF ₆ ⁻ , SnF ⁺ , SnF ₂ ⁰ , SnF ₃ ⁻ , SrF ⁺ , ThF ³⁺ , ThF ₂ ²⁺ , ThF ₃ ⁺ , ThF ₄ ⁰ , UF ³⁺ , UF ₂ ²⁺ , UF ₃ ⁺ , UF ₃ ⁰ , UF ₅ ⁻ , UF ₆ ²⁻ , UO ₂ F ⁺ , UO ₂ F ₂ ⁰ , UO ₂ F ₃ ⁻ , UO ₂ F ₄ ²⁻ , ZnF ⁺
Ferro (Fe)	Fe ²⁺ , Fe ³⁺ , Fe(OH) ₃ ⁻ , FeSO ₄ ⁰ , FeH ₂ PO ₄ ⁺ , Fe(OH) ₂ ⁰ , FeHPO ₄ ⁰ , Fe(HS) ₂ ⁰ , Fe(HS) ₃ , FeOH ²⁺ , FePO ₄ ⁺ , FeSO ₄ ⁺ , FeCl ²⁺ , FeCl ₂ ⁺ , FeCl ₃ ⁰ , Fe(OH) ₂ ⁺ , Fe(OH) ₃ ⁰ , Fe(OH) ₄ ⁻ , FeH ₂ PO ₄ ²⁺ , FeF ²⁺ , FeF ₂ ⁺ , FeF ₃ ⁰ , Fe(SO ₄) ₂ ⁻ , Fe(OH) ₂ ⁴⁺ , Fe(OH) ₄ ⁵⁺
Estrôncio (Sr)	Sr ²⁺ , SrCO ₃ ⁰ , SrHCO ₃ ⁺ , SrOH ⁺ , SrSO ₄ ⁰
Elementos traço (< 0.1 mg/L)	
Lítio (Li)	Li ⁺ , LiSO ₄ ⁻ , LiOH ⁰ , LiCl ⁰ , LiCH ₃ COO ⁰ , Li(CH ₃ COO) ₂ ⁻
Berílio (Be)	BeO ₂ ²⁻ , Be(CH ₃ COO) ₂ ⁰ , BeCH ₃ COO ⁺
Alumínio (Al)	Al ³⁺ , ALOH ²⁺ , Al(OH) ₂ ⁺ , Al(OH) ₄ ⁻ , AlF ²⁺ , AlF ₂ ⁺ , AlF ₃ ⁰ , AlF ₄ , AlSO ₄ ⁺ , Al(SO ₄) ₂ ⁻ , Al(OH) ₃ ⁰
Fósforo (P)	PO ₄ ³⁻ , HPO ₄ ²⁻ , H ₂ PO ₄ ⁻ , H ₃ PO ₄ ⁰ , MgPO ₄ ⁻ , MgHPO ₄ ⁰ , MgH ₂ PO ₄ ⁺ , NaHPO ₄ ⁻ , KHPO ₄ ⁻ , Fe ^{III} H ₂ PO ₄ ²⁺ , UHPO ₄ ²⁺ , U(HPO ₄) ₂ ⁰ , U(HPO ₄) ₃ ²⁻ , U(HPO ₄) ₄ ⁴⁻ , UO ₂ HPO ₄ ⁰ , UO ₂ (HPO ₄) ₂ ²⁻ , UO ₂ H ₂ PO ₄ ⁺ , UO ₂ (H ₂ PO ₄) ₂ ⁰ , UO ₂ (H ₂ PO ₄) ₃ ⁻ , CrH ₂ PO ₄ ²⁺ , CrO ₃ H ₂ PO ₄ ⁻ , CrO ₃ HPO ₄ ²⁻
Crômio (Cr)	Cr ³⁺ , Cr(OH) ²⁺ , Cr(OH) ₂ ⁺ , Cr(OH) ₃ ⁰ , Cr(OH) ₄ ⁻ , CrO ₂ ⁻ , CrBr ²⁺ , CrCl ²⁺ , CrCl ₂ ⁺ , CrOHCl ₂ ⁰ , CrF ²⁺ , CrI ²⁺ , Cr(NH ₃) ₆ ³⁺ , Cr(NH ₃) ₅ OH ²⁺ , Cr(NH ₃) ₄ (OH) ₂ ⁺ , Cr(NH ₃) ₆ Br ²⁺ , CrNO ₃ ²⁺ , CrH ₂ PO ₄ ²⁺ , CrSO ₄ ⁺ , CrOHSO ₄ ⁰ , Cr(OH) ₂ (SO ₄) ₂ ⁰ , CrO ₄ ²⁻ , HCrO ₄ ⁻ , H ₂ CrO ₄ ⁰ , Cr ₂ O ₇ ²⁻ , CrO ₃ Cl ⁻ , CrO ₃ H ₂ PO ₄ ⁻ , CrO ₃ HPO ₄ ²⁻ , CrO ₃ SO ₄ ²⁻ , NaCrO ₄ ⁻ , KCrO ₄ ⁻
Manganês (Mn)	Mn ²⁺ , MnCl ⁺ , MnCl ₂ ⁰ , MnCl ₃ ⁻ , MnOH ⁺ , Mn(OH) ₃ ⁻ , MnF ⁺ , MnSO ₄ ⁰ , Mn(NO ₃) ₂ ⁰ , MnHCO ₃ ⁺
Cobalto (Co)	Co ³⁺ , Cr(OH) ₂ ⁰ , Cr(OH) ₄ ⁻ , Co ₄ (OH) ₄ ⁴⁺ , Co ₂ (OH) ₃ ⁺ , Co(CH ₃ COO) ⁺ , Co(CH ₃ COO) ₂ ⁰ , Co(CH ₃ COO) ₃ ⁻ , CoCl ⁺ , CoHS ⁺ , Co(HS) ₂ ⁰ , CoNO ₃ ⁺ , CoBr ₂ ⁰ , CoI ₂ ⁰ , CoS ₂ O ₃ ⁰ , CoSO ₄ ⁰ , CoSeO ₄ ⁰
Níquel (Ni)	Ni ²⁺ , Ni(CH ₃ COO) ₂ ⁰ , Ni(CH ₃ COO) ₃ ⁻ , Ni(NH ₃) ₂ ²⁺ , Ni(NH ₃) ₆ ²⁺ , Ni(NO ₃) ₂ ⁰ , Ni(OH) ₂ ⁰ , Ni(OH) ₃ ⁻ , NiOH ³⁺ , Ni(OH) ₄ ⁴⁺ , NiBr ⁺ , Ni(CH ₃ COO) ⁺ , NiCl ⁺ , NiHP ₂ O ₇ ⁻ , NiNO ₃ ⁺ , NiP ₂ O ₇ ²⁻ , NiSO ₄ ⁰ , NiSeO ₄ ⁰
Prata (Ag)	Ag ⁺ , Ag(CH ₃ COO) ₂ ⁻ , Ag(CO ₃) ₂ ²⁻ , Ag(CH ₃ COO) ⁰ , AgCO ₃ ⁻ , AgCl ⁰ , AgCl ₂ ⁻ , AgCl ₃ ²⁻ , AgCl ₄ ³⁻ , AgF ⁰ , AgNO ₃ ⁰
Cobre (Cu)	Cu ²⁺ , CuCl ₂ ⁻ , CuCl ₃ ²⁻ , Cu(S ₄) ₂ ³⁻ , Cu(CH ₃ COO) ⁺ , CuCO ₃ ⁰ , Cu(CO ₃) ₂ ²⁻ , CuCl ⁺ , CuCl ₂ ⁰ , CuCl ₃ ⁻ , CuCl ₄ ²⁻ , CuF ⁺ , CuOH ⁺ , Cu(OH) ₂ ⁰ , Cu(OH) ₃ ⁻ , Cu(OH) ₄ ²⁻ , Cu ₂ (OH) ₂ ²⁺ , CuSO ₄ ⁰ , Cu(HS) ₃ ⁻ , CuHCO ₃ ⁺
Zinco (Zn)	Zn ²⁺ , ZnCl ⁺ , ZnCl ₂ ⁰ , ZnCl ₃ ⁻ , ZnCl ₄ ²⁻ , ZnF ⁺ , ZnOH ⁺ , Zn(OH) ₂ ⁰ , Zn(OH) ₃ ⁻ , Zn(OH) ₄ ²⁻ , ZnOHCl ⁰ , Zn(HS) ₂ ⁰ , Zn(HS) ₃ ⁻ , ZnSO ₄ ⁰ , Zn(SO ₄) ₂ ²⁻ , ZnBr ⁺ , ZnBr ₂ ⁰ , ZnI ⁺ , ZnI ₂ ⁰ , ZnHCO ₃ ⁺ , ZnCO ₃ ⁰ , Zn(CO ₃) ₂ ²⁻
Arsênio (As)	H ₃ AsO ₃ ⁰ , H ₂ AsO ₃ ⁻ , HAsO ₃ ²⁻ , AsO ₃ ³⁻ , H ₄ AsO ₃ ⁺ , H ₂ AsO ₄ ⁻ , HAsO ₄ ²⁻ , AsO ₄ ³⁻ ,

	$\text{AsO}_3\text{F}^{2-}$, HAsO_3F^-
Selênio (Se)	Se^{2-} , HSe^- , H_2Se^0 , MnSe^0 , Ag_2Se^0 , $\text{AgOH}(\text{Se})_2^+$, HSeO_3^- , SeO_3^{2-} , H_2SeO_3^0 , FeHSeO_3^{2+} , AgSeO_3^- , $\text{Ag}(\text{SeO}_3)_2^{3-}$, $\text{Cd}(\text{SeO}_3)_2^{2-}$, SeO_4^{2-} , HSeO_4^- , MnSeO_4^0 , NiSeO_4^0 , CdSeO_4^0 , ZnSeO_4^0 , $\text{Zn}(\text{SeO}_4)_2^{2-}$
Bromo (Br)	Br^- , ZnBr^+ , ZnBr_2^0 , CdBr^+ , CdBr_2^0 , PbBr^+ , PbBr_2^0 , NiBr^+ , AgBr^0 , AgBr_2^- , AgBr_3^{2-} (assim como complexos com Tl, Hg e Cr)
Molibdênio (Mo)	Mo^{6+} , H_2MoO_4^0 , HMoO_4^- , MoO_4^{2-} , $\text{Mo}(\text{OH})_6^0$, $\text{MoO}(\text{OH})_5^-$, MoO_2^{2+} , $\text{MoO}_2\text{S}_2^{2-}$, MoOS_3^{2-}
Cádmio (Cd)	Cd^{2+} , CdCl^+ , CdCl_2^0 , CdCl_3^- , CdF^+ , CdF_2^0 , $\text{Cd}(\text{CO}_3)_3^{4-}$, CdOH^+ , $\text{Cd}(\text{OH})_2^0$, $\text{Cd}(\text{OH})_3^-$, $\text{Cd}(\text{OH})_4^{2-}$, $\text{Cd}_2\text{OH}^{3+}$, CdOHCl^0 , CdNO_3^+ , CdSO_4^0 , CdHS^+ , $\text{Cd}(\text{HS})_2^0$, $\text{Cd}(\text{HS})_3^-$, $\text{Cd}(\text{HS})_4^{2-}$, CdBr^+ , CdBr_2^0 , CdI^+ , CdI_2^0 , CdHCO_3^+ , CdCO_3^0 , $\text{Cd}(\text{SO}_4)_2^{2-}$
Antimônio (Sb)	$\text{Sb}(\text{OH})_3^0$, HSbO_2^0 , SbOF^0 , $\text{Sb}(\text{OH})_2\text{F}^0$, SbO^+ , SbO_2^- , $\text{Sb}(\text{OH})_2^+$, $\text{Sb}_2\text{S}_4^{2-}$, $\text{Sb}(\text{OH})_6^-$, SbO_3^- , SbO_2^+ , $\text{Sb}(\text{OH})_4^-$
Bário (Ba)	Ba^{2+} , BaOH^+ , BaCO_3^0 , BaHCO_3^+ , BaNO_3^- , BaF^+ , BaCl^+ , BaSO_4^0 , $\text{BaB}(\text{OH})_4^+$, $\text{Ba}(\text{CH}_3\text{COO})_2^0$
Mercúrio (Hg)	Hg^{2+} , $\text{Hg}(\text{OH})_2^0$, HgBr^+ , HgBr_2^0 , HgBr_4^{2-} , HgBrCl^0 , HgBrI^0 , HgBrI_3^{2-} , $\text{HgBr}_2\text{I}_2^{2-}$, $\text{HgBr}_3\text{I}^{2-}$, HgBrOH^0 , HgCl^+ , HgCl_2^0 , HgCl_3^- , HgCl_4^{2-} , HgClI^0 , HgClOH^0 , HgF^+ , HgI^+ , HgI_2^0 , HgI_3^- , HgI_4^{2-} , HgNH_3^{2+} , $\text{Hg}(\text{NH}_3)_2^{2+}$, $\text{Hg}(\text{NH}_3)_3^{2+}$, $\text{Hg}(\text{NH}_3)_4^{2+}$, HgNH_3^0 , $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2^0$, HgOH^+ , $\text{Hg}(\text{OH})_3^-$, HgS_2^{2-} , $\text{Hg}(\text{HS})_2^0$, HgSO_4^0
Tálio (Tl)	Tl^+ , $\text{Tl}(\text{OH})_3^0$, TlOH^0 , TlF^0 , TlCl^0 , TlCl_2^0 , TlCl_2^- , TlBr^0 , TlBr_2^- , TlBrCl^- , TlI^0 , TlI_2 , TlI_3^- , TlSO_4^- , TlNO_3^0 , TlNO_2^0 , TlHS^0 , Tl_2HS^+ , $\text{Tl}_2\text{OH}(\text{HS})_3^{2-}$, $\text{Tl}(\text{OH})_2(\text{HS})_2^{2-}$, Tl^{3+} , TlOH^{2+} , TlOH^{2+} , $\text{Tl}(\text{OH})_2^+$, $\text{Tl}(\text{OH})_4^-$, TlCl^{2+} , TlCl_2^+ , TlCl_3^0 , TlCl_4^- , TlBr^{2+} , TlBr_2^+ , TlBr_3^0 , TlBr_4^- , TlI_4^- , TlNO_3^{2+} , TlOHCl^+
Chumbo (Pb)	Pb^{2+} , PbCl^+ , PbCl_2^0 , PbCl_3^- , PbCl_4^{2-} , $\text{Pb}(\text{CO}_3)_2^{2-}$, PbF^+ , PbF_2^0 , PbF_3^- , PbF_4^{2-} , PbOH^+ , $\text{Pb}(\text{OH})_2^0$, $\text{Pb}(\text{OH})_3^-$, $\text{Pb}_2\text{OH}^{3+}$, PbNO_3^+ , PbSO_4^0 , $\text{Pb}(\text{HS})_2^0$, $\text{Pb}(\text{HS})_3^-$, $\text{Pb}_3(\text{OH})_4^{2+}$, PbBr^+ , PbBr_2^0 , PbI^+ , PbI_2^0 , PbCO_3^0 , $\text{Pb}(\text{OH})_4^{2-}$, $\text{Pb}(\text{SO}_4)_2^{2-}$, PbHCO_3^+
Tório (Th)	Th^{4+} , $\text{Th}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2^{2+}$, $\text{Th}(\text{HPO}_4)_2^0$, $\text{Th}(\text{HPO}_4)_3^{2-}$, $\text{Th}(\text{HO})_2^{2+}$, $\text{Th}(\text{HO})_3^{3+}$, $\text{Th}(\text{HO})_4^0$, $\text{Th}(\text{SO}_4)_2^0$, $\text{Th}(\text{SO}_4)_3^{2-}$, $\text{Th}(\text{SO}_4)_4^{4-}$, $\text{Th}_2(\text{OH})_2^{6+}$, $\text{Th}_4(\text{OH})_8^{8+}$, $\text{Th}_6(\text{OH})_{15}^{9+}$, ThCl^{3+} , ThCl_2^{2+} , ThCl_3^+ , ThCl_4^0 , ThF^{3+} , ThF_2^{2+} , ThF_3^+ , ThF_4^0 , $\text{Th}_2\text{PO}_4^{3+}$, $\text{Th}_3\text{PO}_4^{4+}$, ThHPO_4^{2+} , ThOH^{3+} , ThSO_4^{2+}
Rádio (Ra)	Ra^{2+} , RaOH^+ , RaCl^+ , RaCO_3^0 , RaHCO_3^+ , RaSO_4^0 , $\text{RaCH}_3\text{COO}^+$
Urânio (U)	U^{4+} , UOH^{3+} , $\text{U}(\text{OH})_2^{2+}$, $\text{U}(\text{OH})_3^+$, $\text{U}(\text{OH})_4^0$, $\text{U}(\text{OH})_5^-$, $\text{U}_6(\text{OH})_{15}^{9+}$, UF^{3+} , UF_2^{2+} , UF_3^+ , UF_4^0 , UF_5^- , UCl^{3+} , USO_4^{2+} , $\text{U}(\text{SO}_4)_2^0$, UHPO_4^{2+} , $\text{U}(\text{HPO}_4)_2^0$, $\text{U}(\text{HPO}_4)_3^{2-}$, $\text{U}(\text{HPO}_4)_4^{4-}$, UO_2OH^+ , $(\text{UO}_2)_2(\text{OH})_2^{2+}$, $(\text{UO}_2)_3(\text{OH})_5^+$, UO_2CO_3^0 , $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_2^{2-}$, $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$, UO_2^{2+} , UO_2F^+ , UO_2F_2^0 , UO_2F_3^- , $\text{UO}_2\text{F}_4^{2-}$, UO_2Cl^- , UO_2SO_4^0 , $\text{UO}_2(\text{SO}_4)_2^{2-}$, $\text{UO}_2\text{HPO}_4^0$, $\text{UO}_2(\text{HPO}_4)_2^{2-}$, $\text{UO}_2\text{H}_2\text{PO}_4^+$, $\text{UO}_2(\text{H}_2\text{PO}_4)_2^0$, $\text{UO}_2(\text{H}_2\text{PO}_4)_3^-$, $\text{UO}_2\text{H}_3\text{SiO}_4^+$

Para além das espécies inorgânicas há um número significativo de espécies orgânicas (tabela 2) assim como de substâncias bióticas (tabela 3) nas águas e que são de grande importância para a sua qualidade.

Tabela 2. Substâncias orgânicas seleccionadas (o sinal + entre parêntesis significa que é possível a formação geogénica em quantidade traço)

Substância	Origem geogénica	Origem antropogénica	Ordem de concentração típica
Matéria orgânica	+	-	mg/L
Carbonos Alifáticos: Óleos, fuel	+	+	mg/L
Fenóis	+	+	mg/L
BTEX (benzeno, tolueno, etilbenzeno, xileno)	(+)	+	µg/L
PAHs(hidrocarbonetos aromáticos policíclicos)	(+)	+	µg/L
PCBs(bifenil policloreto)	-	+	µg/L
CFCs(clorofluorcarbonetos)	-	+	ng/L
Dioxinas	(+)	+	pg/L
Pesticidas	(+)	+	ng/L
Hormonas	(+)	+	pg/L
Farmacêuticas	-	+	pg/L

Tabela 3. Organismos em águas subterrâneas

	Tamanho
Vírus	10 – 1000 nm
Procariontes	
Bactérias	500 – 5000 nm
Archaea (metanogénicos, extremófilos halófilos e extremófilos termófilos)	100 – 15000 nm
Eucariotas	
Protozoários (Foraminíferos, Radiolários, Dinoflagelados)	> 3 µm
Fungos unicelulares (anaeróbicos)	~20 µm
Fungos (aeróbicos)	
Peixes (<i>Brotulidae</i> , <i>Amblyopsidae</i> , <i>Astyanax Jordani</i> , <i>Caecobarbus Geertsi</i>)	mm....cm

As interacções das diferentes espécies entre elas (Cap.1.1.5), com as fases gasosas (Cap.1.1.3) e com as fases sólidas (minerais) (Cap.1.1.4), assim como os processos de transporte e de decaimento (decomposição biológica, decaimento radioactivo), são fundamentais para determinar a composição hidrogeoquímica das águas superficiais e subterrâneas.

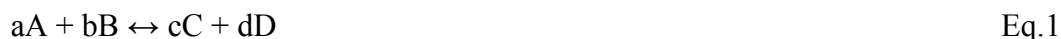
As reacções hidrogeoquímicas que envolvem apenas uma única fase, chamam-se homogéneas, enquanto que as reacções heterogéneas ocorrem entre duas ou mais fases, tais como, gás e água, água e sólidos, ou gás e sólidos. Contrastando com os sistemas abertos, os sistemas fechados apenas podem trocar com o ambiente energia e não constituintes.

As reacções químicas podem ser descritas através da termodinâmica e da cinética. As expressas pela lei da acção de massas são termodinamicamente reversíveis e independentes do tempo. Contrariamente, os processos cinéticos são reacções dependentes do tempo. Assim, os modelos que têm em conta a cinética podem descrever reacções irreversíveis, tais como, o processo de decaimento que requer quantidades finitas de tempo e não pode ser revertido sob um dado conjunto de condições.

1.1.2 Fundamentos termodinâmicos

1.1.2.1 Lei da acção de massas

Em princípio, qualquer reacção de equilíbrio químico pode ser descrita através da lei de acção de massas.



$$K = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b} \quad \text{Eq.2}$$

em que a, b, c, d representam o número de moles dos reagentes A e B e dos produtos C e D para a Eq.1 e K é a chamada constante de equilíbrio ou a constante de dissociação.

Em particular, o termo K é definido em relação aos seguintes tipos de reacções, usando a lei de acção de massas:

- Dissolução/precipitação (Cap. 1.1.4.1)

$$K_{SP} = \text{constante do produto de solubilidade}$$

- Sorção (Cap. 1.1.4.2)

$$K_d = \text{coeficiente de distribuição}$$

$$K_x = \text{coeficiente de selectividade}$$

- Formação de complexos/destruição de complexos (Cap. 1.1.5.1)

$$K = \text{constante de complexação, constante de estabilidade}$$

- Reacção redox (Cap. 1.1.5.2)

K = constante de estabilidade

Se invertermos os reagentes e os produtos na equação de uma reacção então a constante de solubilidade é $K' = 1/K$. Por isso é importante considerar sempre a equação da reacção com a constante.

Além disso, deve-se indicar claramente, se estamos a lidar com uma constante condicional que é válida para um determinado tipo de estado padrão, ou com uma constante de diluição infinita, um outro tipo de estado padrão (isto é, $T = 25\text{ °C}$ e força iónica $I = 0$). A última pode ser calculada a partir da primeira. As condições padrão de temperatura podem ser calculadas utilizando a equação de van't Hoff (Eq.3), enquanto que a seguinte equação (Eq.4) pode ser aplicada para determinar o efeito da pressão:

$$\log(K_r) = \log(K_0) + \frac{H_r^0}{2.303R} \frac{T_K - T_{K_0}}{T_K T_{K_0}} \quad \text{Eq.3}$$

com K_r = constante de equilíbrio a uma dada temperatura

K_0 = constante de equilíbrio à temperatura padrão

T_K = temperatura em graus Kelvin

T_{K_0} = temperatura em graus Kelvin, para a qual a entalpia padrão H_r^0 foi estimada

R = constante do gás ideal (8.315 J/K mol)

$$\ln K(P) = \ln K(S) - \frac{\Delta V(T)}{TR\beta} \ln \frac{\sigma(P)}{\sigma(S)} \quad \text{Eq.4}$$

com $K(P)$ = constante de equilíbrio à pressão P

$K(S)$ = constante de equilíbrio à pressão do vapor de saturação

$\Delta V(T)$ = alteração do volume da reacção de dissociação à temperatura T e à pressão de saturação da água S

β = coeficiente da compressibilidade isotérmica da água à temperatura T e pressão P

$\sigma(P)$ = densidade da água à pressão P

$\sigma(S)$ = densidade da água nas condições de pressão de saturação da água

A figura 1 mostra a dependência da dissolução da calcite a diferentes condições de pressão e temperatura.

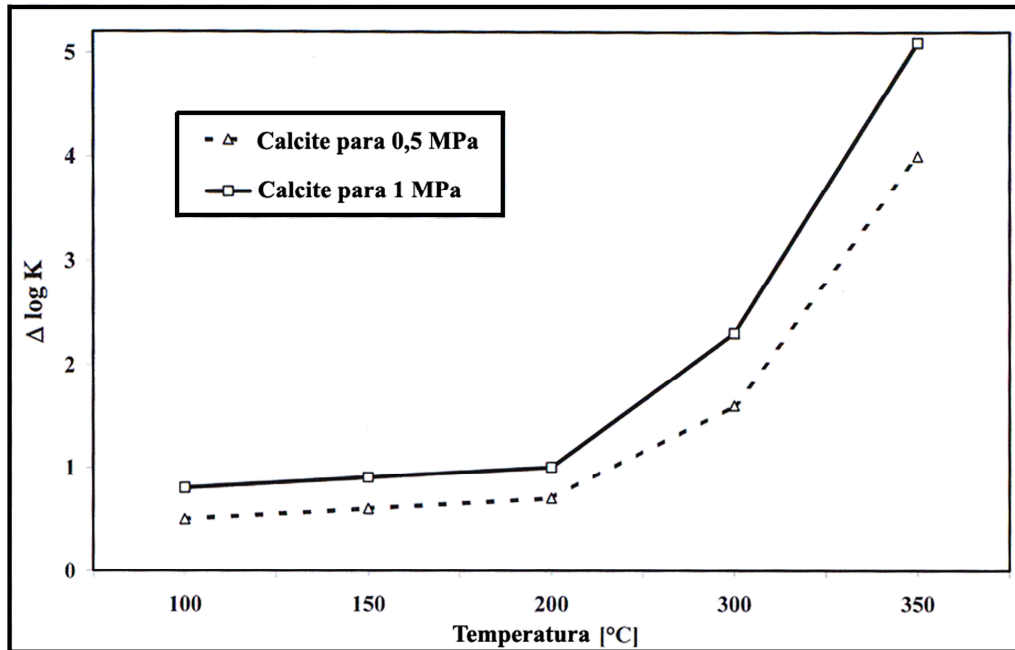


Figura 1. Influência da pressão e temperatura na solubilidade da calcite (Kharaka et al., 1988)

Se um processo consistir numa série de reacções subsequentes, como por exemplo a dissociação do H_2CO_3 em HCO_3^- e em CO_3^{2-} , então as constantes de estabilidade (dissociação) são numeradas por ordem (K_1 e K_2).

1.1.2.2 Energia livre de Gibbs

Um sistema a temperatura e pressão constante está em desequilíbrio até que toda a sua energia livre de Gibbs, G , seja utilizada.

Em condições de equilíbrio a energia livre de Gibbs é igual a zero.

A energia livre de Gibbs é uma medida da probabilidade de ocorrência de uma reacção. É composta pela entalpia, H , e pela entropia S^0 (Eq.5).

A entalpia pode ser descrita como o potencial termodinâmico, segundo a equação $H = U + p V$, onde U é a energia interna, p é a pressão e V o volume.

A entropia, de acordo com definições clássicas, é a medida da ordem molecular de um sistema termodinâmico e da irreversibilidade de um processo, respectivamente.

$$G = H - S^0 T \text{ (com T em Kelvin)} \quad \text{Eq.5}$$

Um valor positivo de G significa que é necessária uma energia adicional para que a reacção aconteça, e um valor negativo significa que o processo acontece espontaneamente libertando energia.

A alteração da energia livre de uma reacção está directamente relacionada com a alteração da energia das actividades de todos os reagentes e produtos sob condições padrão.

$$G = G^0 + RT \ln \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b} \quad \text{Eq.6}$$

com R = constante do gás ideal

G^0 = energia livre de Gibbs padrão a 25°C e 100 kPa

G^0 é igual a G , se todos os reagentes ocorrerem com actividade unitária, e assim sendo o argumento do logaritmo da Eq.6 é igual a 1 e consequentemente o logaritmo é zero.

Para condições de equilíbrio vem:

$$G = 0 \text{ e } G^0 = -R T \ln K \quad \text{Eq.7}$$

O valor de G fornece a previsão da direcção em que ocorre a reacção $aA + bB \leftrightarrow cC + dD$. Se $G < 0$, a reacção para o lado direito será a dominante; se $G > 0$ a reacção dominante ocorre para o outro lado.

1.1.2.3 Regra das fases de Gibbs

A regra das fases de Gibbs estabelece o número de graus de liberdade que resulta do número de componentes e do número das fases, coexistentes num sistema.

$$F = C - P + 2 \quad \text{Eq.8}$$

com F = número de graus de liberdade

C = número de componentes

P = número de fases

O número 2 na Eq.8 deriva das duas variáveis independentes, pressão e temperatura. As fases são limitadas, fisicamente e quimicamente homogéneas e são partes separáveis

mecanicamente do sistema. Os componentes são definidos como entidades químicas simples, ou unidades que compreendem a composição de uma fase.

Num sistema, onde o número de fases e o número de componentes é igual, há dois graus de liberdade, o que quer dizer que duas variáveis podem variar independentemente (por exemplo, temperatura e pressão). Se o número de graus de liberdade for zero, então a temperatura e a pressão são constantes e o sistema é invariável.

Num sistema de três fases, incluindo uma fase sólida, uma líquida e uma gasosa, a regra de fases de Gibbs modifica-se para:

$$F = C' - N - P + 2 \quad \text{Eq.9}$$

com F = número de graus de liberdade

C' = número de diferentes espécies químicas

N = número de possíveis reacções de equilíbrio (espécies, balanço de cargas, relações estequiométricas)

P = número de fases

1.1.2.4 Actividade

Para a lei de acção de massas, as quantidades das substâncias são representadas como actividades, a_i , e não como concentrações, c_i , relativamente à espécie, i .

$$a_i = f_i \cdot c_i \quad \text{Eq.10}$$

Na Eq.10, o coeficiente de actividade, f_i , é um factor de correcção iónico específico que descreve como as interacções entre iões com carga se influenciam uns aos outros. Uma vez que o coeficiente de actividade é uma função não linear da força iónica, a actividade é também uma função não linear da concentração.

A actividade decresce com o aumento da força iónica até 0.1 mol/kg e é sempre mais baixa que a concentração, pela razão de que os iões possuem uma determinada carga e os iões com carga oposta interagem com eles de modo a reduzir a carga disponível. Assim, o valor do coeficiente de actividade é menor que 1 (figura 2). Quando aumenta a concentração de um ião, e quanto mais elevado for o seu estado de valência, maior é o decréscimo da actividade desse ião. No caso ideal de uma solução infinitamente diluída, onde as interacções entre iões são praticamente zero, o coeficiente de actividade é 1 e a actividade iguala a concentração.

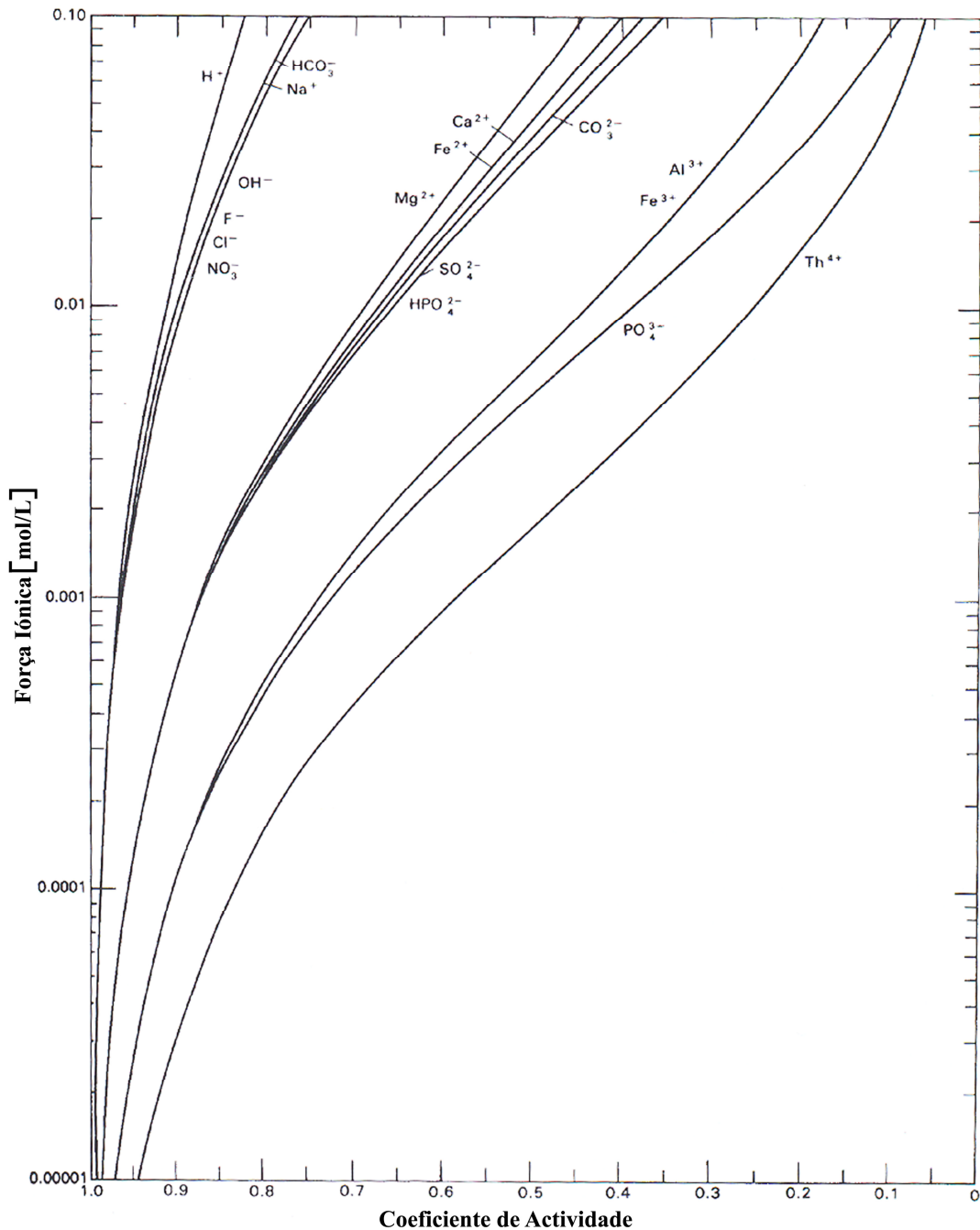


Figura 2. Relação entre a força iônica e o coeficiente de actividade com valor até 0.1 mol/L (Hem, 1985)

Apenas significa que os coeficientes de actividade só podem ser experimentalmente determinados para sais e não para iões simples. A Convenção MacInnes é um método para obtenção dos coeficientes de actividade iónica para iões isolados e estabelece que devido ao tamanho e mobilidade semelhantes dos iões de potássio e cloreto:

$$f_i(\text{K}^+) = f_i(\text{Cl}^-) = f_{\pm}(\text{KCl}) \tag{Eq.11}$$

1.1.2.5 Força iónica

No cálculo da força iónica, o somatório das forças iónicas, é metade da soma do produto das moles das espécies envolvidas, m_i , e da sua carga iónica z_i .

$$I = 0.5 \sum m_i z_i^2 \quad \text{Eq.12}$$

1.1.2.6 Cálculo dos coeficientes de actividade

1.1.2.6.1 Teoria da dissociação iónica

Dada a força iónica de uma solução a partir da análise química, o coeficiente de actividade pode ser calculado, com recurso ao computador, utilizando uma série de equações de aproximação.

Todas essas equações são inferidas a partir da equação de DEBYE-HÜCKEL e diferem na amplitude da força iónica a que podem ser aplicadas.

Equação de DEBYE-HÜCKEL (Debye-Hückel, 1923)

$$\log(f_i) = -Az_i^2 \sqrt{I} \quad I < 0.005 \text{ mol/kg} \quad \text{Eq.13}$$

Equação de DEBYE-HÜCKEL estendida

$$\log(f_i) = \frac{-Az_i^2 \sqrt{I}}{1 + Ba_i \sqrt{I}} \quad I < 0.1 \text{ mol/kg} \quad \text{Eq.14}$$

Equação de GÜNTEMBERG (Güntelberg, 1926)

$$\log(f_i) = -0.5z_i^2 \frac{\sqrt{I}}{1 + 1.4\sqrt{I}} \quad I < 0.1 \text{ mol/kg} \quad \text{Eq.15}$$

Equação de DAVIES (Davies, 1938,1962)

$$\log(f_i) = -Az_i^2 \left(\frac{\sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} - 0.3I \right) \quad I < 0.5 \text{ mol/kg} \quad \text{Eq.16}$$

Equação de “WATEQ” DEBYE-HÜCKEL (Truesdell & Jones, 1974)

$$\log(f_i) = \frac{-Az_i^2 \sqrt{I}}{1 + Ba_i \sqrt{I}} + b_i I \quad I < 1 \text{ mol/kg} \quad \text{Eq.17}$$

com: f = coeficiente de actividade

z = valência

I = força iónica

a_i e b_i = parâmetros específicos do ião (depende do raio do ião) (ver tabela 4 para valores seleccionados, para visão completa consultar van Gaans (1989) e Kharaka et al. (1988))

A , B parâmetros dependentes da temperatura, calculados a partir das seguintes equações empíricas (Eq.18 a Eq.21)

$$A = \frac{1.82483 \times 10^6 \sqrt{d}}{(\varepsilon \cdot T_k)^{\frac{3}{2}}} \quad \text{Eq.18}$$

$$B = \frac{50.2916 \sqrt{d}}{(\varepsilon T_k)^{\frac{1}{2}}} \quad \text{Eq.19}$$

$$d = 1 - \frac{(T_c - 3.9863)^2 (T_c + 288.9414)}{508929.2(T_c + 68.12963)} + 0.011445e^{-374.3/T_c} \quad \text{Eq.20}$$

$$\varepsilon = 2727.586 + 0.6224107T_k - 466.9151 \ln(T_k) - \frac{52000.87}{T_k} \quad \text{Eq.21}$$

com: d = densidade (segundo Gildseth et al., 1972 para 0-100°)

ε = constante dielétrica (segundo Nordstrom et al., 1990 para 0-100°)

T_C = temperatura em °Celsius;

T_k = temperatura em Kelvin

Para temperaturas da ordem dos 25°C e água com a densidade de d : $A = 0.51$, $B = 0.33$. Em alguns textos B vem representado como $0.33 \cdot 10^8$. Para o uso deste último, a_i deve ser dado em cm ou em Å ($= 10^{-8}$ cm).

O intervalo válido para a teoria da dissociação não deve exceder 1 mol/kg (água do mar), alguns autores acreditam que o limite superior deve ser a 0.7 mol/kg (água do mar). A figura 3 mostra que já a uma força iónica > 0.3 mol/kg (H^+), o coeficiente de actividade não decresce mais mas aumenta, e eventualmente atinge valores maiores de 1.

O segundo termo na equação de DAVIES e na equação de DEBYE-HÜCKEL estendida, força os coeficientes de actividade a aumentar para maiores forças iónicas. Isto deve-se ao facto de que as interacções entre os iões não são apenas baseadas nas forças de Coulomb. O tamanho dos iões altera-se com a força iónica e os iões com a mesma carga interagem.

Tabela 4. Parâmetros iônicos específicos a_i e b_i (Parkhurst et al., 1980 e (*) Truesdell & Jones, 1974)

Ião	a_i [Å]	b_i [Å]
H ⁺	4.78	0.24
Li ⁺	4.76	0.20
Na ⁺ (*)	4.0	0.075
Na ⁺	4.32	0.06
K ⁺ (*)	3.5	0.015
K ⁺	3.71	0.01
Cs ⁺	1.81	0.01
Mg ²⁺ (*)	5.5	0.20
Mg ²⁺	5.46	0.22
Ca ²⁺ (*)	5.0	0.165
Ca ²⁺	4.86	0.15
Sr ²⁺	5.48	0.11
Ba ²⁺	4.55	0.09
Al ³⁺	6.65	0.19
Mn ²⁺	7.04	0.22
Fe ²⁺	5.08	0.16
Co ²⁺	6.17	0.22
Ni ²⁺	5.51	0.22
Zn ²⁺	4.87	0.24
Cd ²⁺	5.80	0.10
Pb ²⁺	4.80	0.01
OH ⁻	10.65	0.21
F ⁻	3.46	0.08
Cl ⁻	3.71	0.01
ClO ₄ ⁻	5.30	0.08
HCO ₃ ⁻ , CO ₃ ²⁻ (*)	5.40	0
SO ₄ ²⁻ (*)	5.0	-0.04
SO ₄ ²⁻	5.31	-0.07

Além disso, com o aumento da força iônica uma maior fracção de moléculas de água é ligada por corredores de iões de hidratação, ocorrendo uma forte redução da concentração de moléculas de água livre e portanto a actividade, ou, o coeficiente de actividade, em relação a 1kg de moléculas de água livre, aumenta em correspondência.

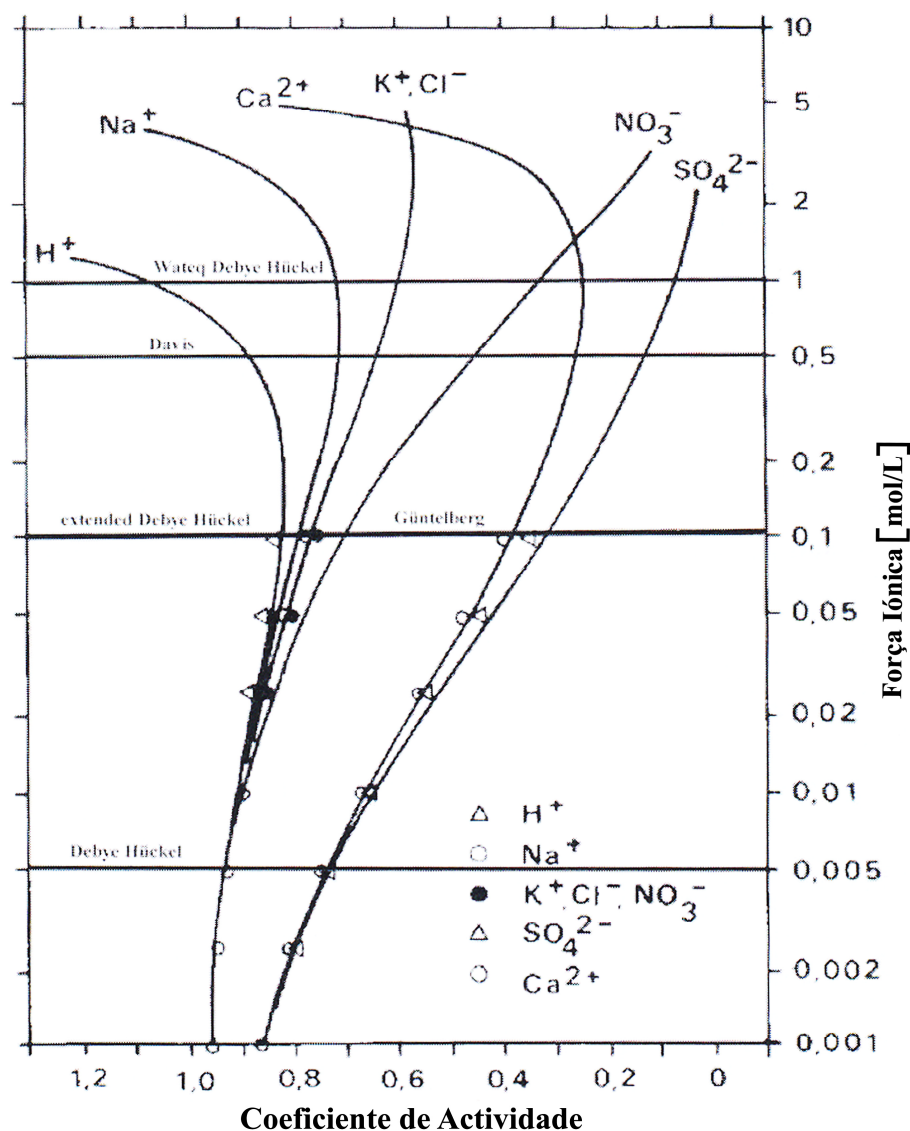


Figura 3. Relação da força iônica e coeficiente de actividade em soluções altamente concentradas (até $I = 10$ mol/kg), o intervalo válido para as diferentes teorias de dissociação está indicado pelas linhas (modificado de Garrels e Christ, 1965)

1.1.2.6.2 Teoria da interacção iónica

Para forças iónicas mais elevadas, isto é, águas muito salinas, a equação de PITZER pode ser usada (Pitzer 1973). Este modelo semi-empírico é baseado também na equação de DEBYE-HÜCKEL, mas adicionalmente integra equações "viriais" (vires = forças em latim) que descrevem interacções entre iões (forças intermoleculares).

Comparando com a teoria da dissociação iónica o cálculo é muito mais complicado e requer um maior número de parâmetros que geralmente faltam para espécies mais complexas. Para além disso, um conjunto de constantes de equilíbrio para reacções de complexação são também necessárias.

No que se segue, apenas um exemplo simples da equação de PITZER é descrito. Para os cálculos completos e os dados necessários dos parâmetros detalhados e equações, o leitor deve consultar a literatura original (Pitzer, 1973; Pitzer, 1981; Whitfield, 1975; Whitfield, 1979; Silvester e Pitzer, 1978; Harvie e Weare, 1980; Gueddari et al., 1983; Pitzer, 1991).

Os cálculos do coeficiente de actividade são feitos separadamente para espécies com carga positiva (índice *i*) e negativa (índice *j*), aplicando a Eq.22. Neste exemplo o cálculo dos coeficientes de actividade para os catiões é apresentado, e pode ser analogamente efectuado para os aniões mudando apenas os índices correspondentes.

$$\ln f_M = z_M^2 F + S1 + S2 + S3 + |z_M| S4 \quad \text{Eq.22}$$

com: M = catião

z_M = estado de valência do catião *M*

F, *S1* – *S4* = somatórios calculados utilizando as Eq.23 a 30

$$S1 = \sum_{j=1}^a (2B_{Mj} + zC_{Mj}) \quad \text{Eq.23}$$

$$S2 = \sum_{i=1}^c m_i (2\phi_{Mj} + \sum_{j=1}^a m_j P_{Mij}) \quad \text{Eq.24}$$

$$S3 = \sum_{j=1}^{a-1} \sum_{k=j+1}^a m_j^2 P_{Mjk} \quad \text{Eq.25}$$

$$S4 = \sum_{i=1}^c \sum_{j=1}^a m_i m_j c_{ij} \quad \text{Eq.26}$$

com: *B*, *C*, Φ , *P* = parâmetros específicos das espécies que devem ser conhecidos para todas as combinações de espécies

m = molaridades [mol/L]

k = índice

c = número de catiões

a = número de aniões

$$F = \frac{2.303A}{3.0} \left(\frac{\sqrt{I}}{1+1.2\sqrt{I}} + \frac{2}{1.2} \ln(1+1.2\sqrt{I}) \right) + S5 + S6 + S7 \quad \text{Eq.27}$$

$$S5 = \sum_{i=1}^c \sum_{j=1}^a m_i m_j B'_{ij} \quad \text{Eq.28}$$

$$S6 = \sum_{i=1}^{c-1} \sum_{k=i+1}^c m_i^2 \phi'_{ik} \quad \text{Eq.29}$$

$$S7 = \sum_{j=1}^{a-1} \sum_{l=j+1}^a m_j^2 \phi'_{jl} \quad \text{Eq.30}$$

com: A = constante de DEBYE-HÜCKEL (Eq.18)

B' , Φ' = coeficientes de Virial, modificados em relação à força iônica

k, l = índices

Se a força iônica exceder 6 mol/L, a equação de PITZER deixa de ser aplicável.

1.1.2.7 Teoria da dissociação iônica e interação iônica

As figuras 4 a 8 mostram a severa divergência dos coeficientes de actividade de iões tais como os do cálcio, cloreto, sulfato, sódio e água, calculados com diferentes equações. Os coeficientes de actividade foram calculados aplicando as equações desde a Eq.13 à Eq.17 para as correspondentes teorias de dissociação iônica, onde o valor da equação PITZER foi determinado através do programa PHRQPITZ. O limite de validade de cada teoria é claramente evidenciado.

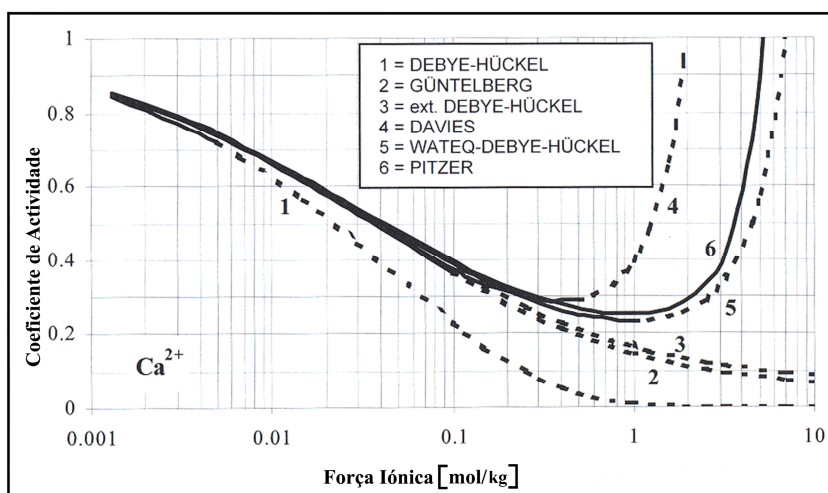


Figura 4. Comparação do coeficiente de actividade do Ca^{2+} em relação à força iônica, calculado utilizando uma solução de CaCl_2 ($a_{\text{Ca}} = 4.86$, $b_{\text{Ca}} = 0.15$ Tabela 4) e as diferentes teorias da dissociação iônica e também a equação de PITZER. As linhas a tracejado representam valores calculados fora do intervalo de validade da correspondente equação de dissociação.

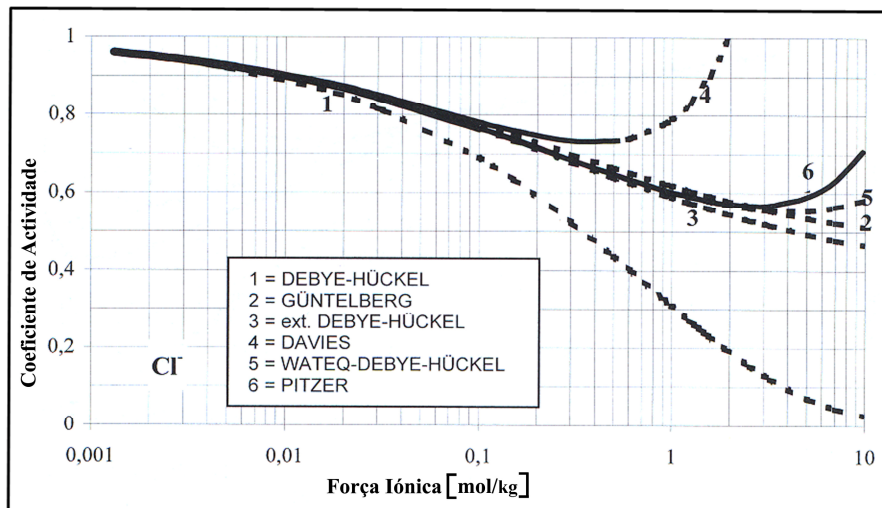


Figura 5. Comparação do coeficiente de actividade do Cl^- em relação à força iónica, calculado utilizando uma solução de CaCl_2 ($a_{\text{Cl}^-} = 3.71$, $b_{\text{Cl}^-} = 0.01$ Tabela 4) e as diferentes teorias da dissociação iónica e também a equação de PITZER. As linhas a tracejado representam valores calculados fora do intervalo de validade da correspondente equação de dissociação.

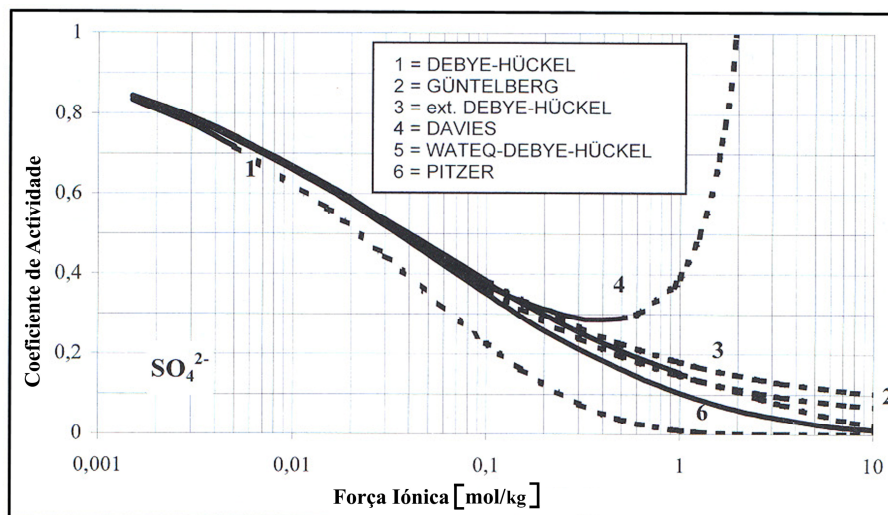


Figura 6. Comparação do coeficiente de actividade do SO_4^{2-} em relação à força iónica, calculado utilizando uma solução de $\text{Na}_2(\text{SO}_4)$ ($a_{\text{SO}_4^{2-}} = 5.31$, $b_{\text{SO}_4^{2-}} = -0.07$ Tabela 4) e as diferentes teorias da dissociação iónica e também a equação de PITZER. As linhas a tracejado representam valores calculados fora do intervalo de validade da correspondente equação de dissociação.

Em particular, o gráfico fortemente divergente da equação simples de DEBYE-HÜCKEL a partir da curva de PITZER no intervalo que excede 0.005 mol/kg (limite de validade) é notável. Em contraste, a conformidade das equações WATEQ-DEBYE-HÜCKEL e PITZER relativamente aos iões de cálcio e sulfato divalente, é surpreendentemente boa. Também para o cloreto as equações WATEQ-DEBYE-HÜCKEL e PITZER mostram uma concordância até 3

mol/kg. Ao contrário, os coeficientes de actividade para os iões sódio e hidrogénio evidenciam claramente fortes discrepâncias. Aí o intervalo de validade de 1 mol/kg para a equação WATEQ-DEBYE-HÜCKEL deve ser restrito, uma vez que diferenças significativas ocorrem já com forças iónicas menores que 0.1 mol/kg (uma ordem de magnitude abaixo do limite citado) em comparação com a equação de PITZER. Estes exemplos demonstram as falhas da teoria da dissociação iónica, que é especialmente grave para os iões monovalentes.

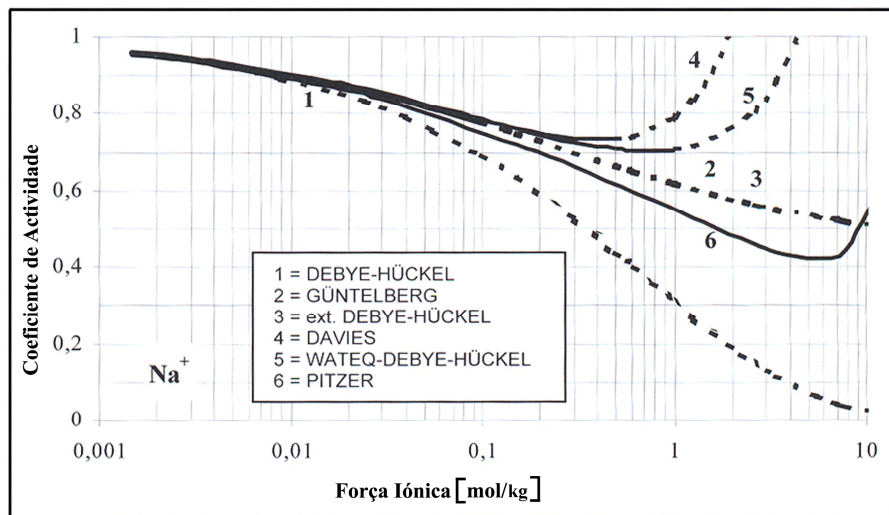


Figura 7. Comparação do coeficiente de actividade do Na⁺ em relação à força iónica, calculado utilizando uma solução de Na₂(SO₄) ($a_{Na} = 4.32$, $b_{Na} = 0.06$ Tabela 4) e as diferentes teorias da dissociação iónica e também a equação de PITZER. As linhas a tracejado representam valores calculados fora do intervalo de validade da correspondente equação de dissociação.

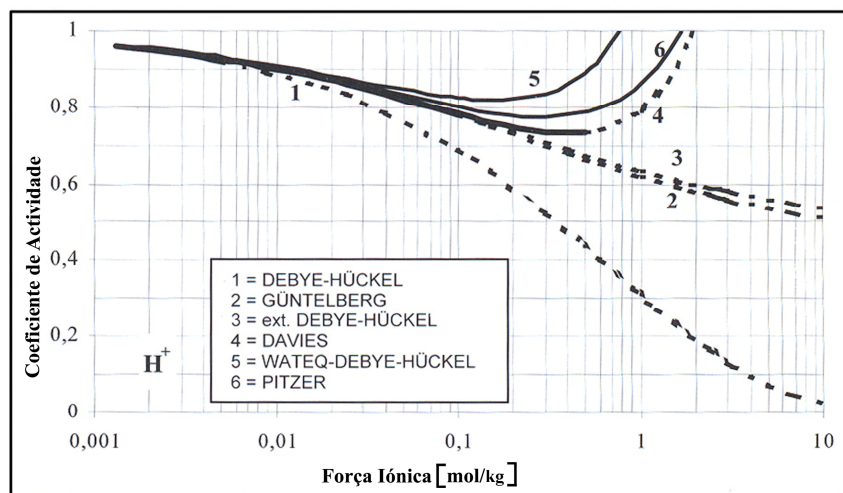


Figura 8. Comparação do coeficiente de actividade do H⁺ em relação à força iónica, calculado a partir das alterações do pH de uma solução de CaCl₂ ($a_{Ca} = 4.32$, $b_{Ca} = 0.24$ Tabela 4) e as diferentes teorias da dissociação iónica e também a equação de PITZER. As linhas a tracejado representam valores calculados fora do intervalo de validade da correspondente equação de dissociação.

1.1.3 Interações na fronteira entre as fases líquido-gás

1.1.3.1 Lei de Henry

Utilizando a lei de Henry linear, a quantidade de gás dissolvido na água pode ser calculada para uma temperatura e pressão parcial conhecidas.

$$m_i = K_{Hi} p_i \quad \text{Eq.31}$$

com: m_i = molalidade do gás [mol/kg]

K_{Hi} = constante de Henry do gás i

p_i = pressão parcial do gás i [kPa]

A tabela 5 mostra as constantes de Henry e a quantidade inferida de gás dissolvido na água para diferentes gases da atmosfera. As pressões parciais de N_2 e O_2 na atmosfera a 25°C e 10^5 Pa (1 bar), por exemplo, são de 78 kPa e 21 kPa respectivamente. Estas pressões correspondem a concentrações de 14.00 mg/L para o N_2 e 8.43 mg/L para o O_2 .

Tabela 5. Composição da atmosfera terrestre, constantes de Henry e concentrações calculadas para equilíbrio em água a 25°C , pressões parciais da atmosfera e força iônica de 0 (Alloway e Ayres, 1996; Sigg e Stumm, 1994; Umweltbundesamt, 1988/89)

Gás	Volume %	Constante de Henry K_H (25°C) em mol/kg.kPa	Concentração no equilíbrio	
N_2	78.1	$6.40 \cdot 10^{-6}$	0.50 mmol/L	14.0 mg/L
O_2	20.9	$1.26 \cdot 10^{-5}$	0.26 mmol/L	8.43 mg/L
Ar	0.943	$1.37 \cdot 10^{-5}$	12.9 mmol/L	0.515 mg/L
CO_2	0.028 0.037	$3.39 \cdot 10^{-4}$	Reacções consecutivas	Reacções consecutivas
Ne	0.0018	$4.49 \cdot 10^{-6}$	8 nmol/L	0.16 mg/L
He	$0.51 \cdot 10^{-3}$	$3.76 \cdot 10^{-6}$	19 nmol/L	76 ng/L
CH_4	$1.7 \cdot 10^{-6}$	$1.29 \cdot 10^{-5}$	2.19 nmol/L	35 ng/L
N_2O	$0.304 \cdot 10^{-6}$	$2.57 \cdot 10^{-4}$	0.078 nmol/L	3.4 ng/L
NO	-----	$1.9 \cdot 10^{-5}$	Reacções consecutivas	Reacções consecutivas
NO_2	10 $22 \cdot 10^{-9}$	$1.0 \cdot 10^{-4}$	Reacções consecutivas	Reacções consecutivas
NH_3	$0.2 - 2 \cdot 10^{-9}$	0.57	Reacções consecutivas	Reacções consecutivas
SO_2	$10 \cdot 10^{-9} \dots 19 \cdot 10^{-9}$	0.0125	Reacções consecutivas	Reacções consecutivas
O_3	$10 \cdot 10^{-9} \dots 100 \cdot 10^{-9}$	$9.4 \cdot 10^{-5}$	0.094 0.94 nmol/L	4.5 45 ng/L

Com o decréscimo da temperatura a solubilidade do gás aumenta, de tal forma que a 0°C , comparando com 25°C , podem ser dissolvidos 1.6 vezes a quantidade de N_2 e 1.7 vezes a

quantidade de O₂ (Tabela 6). Por causa da dependência linear (Eq.31) isto também resulta num aumento das constantes de Henry.

Tabela 6. Solubilidade dos gases na água em mg/L, sob pressão atmosférica (Rösler e Lange, 1975)

Temperatura	0°C	5°C	10°C	15°C	20°C	25°C
N ₂	22.88	20.25	18.09	16.37	15.10	14.00
O ₂	14.46	12.68	11.24	10.10	9.18	8.43

Assim, a lei de Henry apenas é directamente aplicada para os gases, que subsequentemente não reagem mais, como por exemplo o azoto, oxigénio ou árgon. Para gases que reagem com a água, a aplicação da equação da lei de Henry apenas funciona se as reacções seguintes forem tomadas em consideração. Apesar do dióxido de carbono apenas se dissociar numa extensão de 1 % em HCO₃⁻ e CO₃²⁻, que é por sua vez dependente do valor do pH, as reacções de complexação subsequentes resultam num forte aumento da solubilidade do CO₂ na água. Adicionalmente, se os protões forem usados na dissolução de uma fase mineral (por exemplo a calcite), estas reacções consequentes provocam um aumento de CO₂ na solução, que se torna assim muito mais elevado do que o calculado pela lei de Henry.

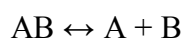
1.1.4 Interacções na fronteira entre as fases líquido-sólido

1.1.4.1 Dissolução e precipitação

A dissolução e precipitação podem ser descritas com a ajuda da lei de acção de massas como sendo reacções reversíveis e heterogéneas. Em geral, a solubilidade de um mineral é definida como a massa do mineral, que pode ser dissolvida dentro de um volume padrão do solvente.

1.1.4.1.1 Produto de solubilidade

A dissolução de um mineral AB nos seus componentes A e B ocorre de acordo com a lei da acção de massas do seguinte modo:



Eq.32

$$K_{SP} = \frac{[A][B]}{[AB]} \quad \text{Eq.33}$$

Uma vez que para a fase sólida AB a actividade se assume como sendo constante e igual a 1, a constante de equilíbrio da lei de acção de massas resulta num produto de solubilidade constante (K_{SP}) ou produto de actividade iónica (IAP) como segue:

$$K_{SP} = IAP = [A.] [B] \quad \text{Eq.34}$$

As análises para determinação analítica de A e B devem ser transformadas em actividades dos iões e isto quer dizer que as espécies complexas devem ser tidas em conta.

O produto de solubilidade depende do mineral, do solvente, da pressão ou pressão parcial de certos gases, da temperatura, pH, Eh e dos iões previamente dissolvidos na água e em que extensão estes formaram complexos entre eles. Enquanto a pressão parcial, pH, Eh e a estabilidade dos complexos, são considerados na lei de acção de massas, a temperatura e a pressão têm que ser tomadas em conta como factores adicionais.

Dependência do K_{SP} da temperatura

Em contraste com a pressão parcial o aumento da temperatura, geralmente, não contribui para o aumento da solubilidade. De acordo com o princípio do menor constrangimento (Le Chatelier) apenas as dissoluções endotérmicas, isto é, reacções que necessitam de calor adicional, são favorecidas (por exemplo, dissolução de silicatos, aluminossilicatos, óxidos, etc.) no entanto a dissolução de carbonatos e sulfatos é uma reacção exotérmica. Assim a solubilidade dos carbonatos e sulfatos é menos favorecida com o aumento da temperatura.

Dependência do K_{SP} da pressão

Até uma pressão de 5 MPa na água (prevalecente a 500 m de profundidade) a alteração na pressão praticamente não influencia o produto de solubilidade. Há, no entanto, uma forte dependência na pressão parcial de gases particulares.

Dependência do K_{SP} da pressão parcial

O aumento da taxa de dissolução e precipitação na camada superior do solo é causado pela pressão parcial do dióxido de carbono no solo mais elevada (na estação de crescimento é cerca de 10 a 100 vezes maior do que na atmosfera devido à actividade biológica e

microbiológica). A média da pressão parcial do dióxido de carbono sob condições climáticas húmidas, no verão, é de 3 a 5 kPa (3-5 vol %), enquanto que a sua quantidade aumenta para 30 % em climas tropicais e até 60 % em áreas organicamente contaminadas. Uma vez que o aumento da pressão parcial do CO₂ é acompanhado por uma actividade de protões elevada, os minerais preferencialmente dissolvidos são aqueles em que a solubilidade depende do valor do pH.

Dependência do K_{SP} do valor de pH

Apenas alguns iões, como o Na⁺, K⁺, NO₃⁻ ou Cl⁻ são solúveis para todo o intervalo de valores de pH nas águas subterrâneas. Principalmente a dissolução de metais é fortemente dependente do pH. Enquanto precipitam como hidróxidos, óxidos e sais, sob condições básicas, dissolvem-se e são móveis como catiões livres sob condições ácidas. O alumínio é solúvel sob condições ácidas assim como sob condições básicas. Precipita como hidróxido ou como mineral de argila no intervalo de pH entre 5 e 8.

Dependência do K_{SP} do valor de Eh

Para aqueles elementos que ocorrem em diferentes estados de oxidação, a solubilidade não depende só do pH mas também da química redox. Por exemplo, a solubilidade do urânio enquanto U⁴⁺ é quase insolúvel a pH moderado, mas o U⁶⁺ é bastante mais solúvel. O comportamento do ferro é completamente diferente: a pH > 3, a forma oxidada, Fe³⁺, apenas é solúvel em pouca quantidade, mas o Fe²⁺ é muito solúvel.

Dependência do K_{SP} da estabilidade dos complexos

Em geral, a formação de complexos aumenta a solubilidade, enquanto a dissociação dos complexos decresce-a.

A extensão em que os elementos são solúveis, e portanto mais móveis, está indicada na tabela 7. O enriquecimento relativo dos elementos, comparado com a composição da água dos rios, está descrito num sistema periódico. As substâncias que são realmente solúveis e portanto com maior mobilidade, estão enriquecidas na água do mar, enquanto as substâncias menos móveis e menos solúveis estão empobrecidas.

1.1.4.1.2 Índice de saturação

O logaritmo do quociente entre o produto de actividade iónica (IAP) e a constante do produto de solubilidade (K_{SP}) é chamada de Índice de Saturação (SI). O IAP é calculado a

O produto de solubilidade é determinado de forma semelhante ao IAP mas utilizando os dados de equilíbrio da solubilidade corrigidos para a temperatura apropriada da água.

$$SI = \log \frac{IAP}{K_{SP}} \quad \text{Eq.35}$$

O índice de saturação indica, se uma solução está em equilíbrio com uma fase sólida ou se está subsaturada ou sobresaturada em relação à respectiva fase sólida. Um valor de 1 significa uma sobresaturação na ordem de 10 vezes, e um valor de -2 uma subsaturação de 100 vezes em relação a uma determinada fase mineral. Na prática o equilíbrio pode ser assumido entre o intervalo - 0.2 a + 0.2. Se, o valor de SI determinado foi inferior a - 0.2 a solução é entendida como subsaturada em relação ao mineral correspondente, se o SI exceder + 0.2 a água assume-se como estando sobresaturada em relação ao mineral.

1.1.4.1.3 Fases minerais limitantes

Alguns elementos nos sistemas aquosos apenas existem em concentrações baixas (na ordem dos g/L) em vez de minerais realmente solúveis. Este fenómeno nem sempre é causado por uma distribuição pequena do elemento em questão na crosta mineral da Terra, como por exemplo o urânio. Há factores limitantes possíveis, como por exemplo, a formação de novos minerais, coprecipitação, soluções incongruentes e a formação de soluções sólidas de minerais (i.e, mistura de minerais).

Formação de novos minerais

Por exemplo o Ca^{2+} , na presença do SO_4^{2-} , ou do CO_3^{2-} , pode precipitar como gesso ou calcite, respectivamente. Uma fase mineral que é limitante para o Ba^{2+} na presença do sulfato é o BaSO_4 , ou barite. Se, por exemplo, uma água subterrânea com sulfato se misturar com outra água subterrânea com BaCl_2 a barite torna-se uma fase limitante e precipita até que o índice de saturação para a barite atinja o valor de zero.

Coprecipitação

Para elementos como o rádio, arsénio, berílio, tálio, molibdénio e muitos outros, não só a baixa solubilidade dos minerais relacionados, mas também a co-precipitação ou adsorção com outros minerais, têm um papel importante. Por exemplo o rádio é coprecipitado com os oxihidróxidos de ferro e com o sulfato de bário.

A mobilidade do rádio é determinada pelo ferro com sensibilidade redox, que rapidamente forma oxihidróxidos de ferro sob condições oxidantes e assim limita as concentrações de ferro e rádio, porque o rádio é efectivamente sorvido nos oxihidróxidos de ferro. Os elementos com sensibilidade redox são elementos que mudam o seu estado de oxidação através da transferência de electrões dependendo das condições oxidantes ou redutoras do ambiente aquático (Cap.1.1.5.2.4). Assim, o rádio comporta-se como um elemento com sensibilidade redox, apesar de se pensar que só ocorre na forma divalente.

Soluções incongruentes

Os processos de solubilização, em que um mineral se está a dissolver, enquanto outro mineral está inevitavelmente a precipitar, são chamadas incongruentes. Assim, se a dolomite é adicionada à água em equilíbrio com calcite (SI = 0) então a dolomite dissolve-se até o equilíbrio para a dolomite ser estabelecido. Isto leva, conseqüentemente, a um aumento nas concentrações de Ca, Mg e C na água, o que por seu lado causa, inevitavelmente, sobresaturação em relação à calcite e leva à sua precipitação.

Soluções sólidas

A análise dos minerais de ocorrência natural mostra, que as fases minerais puras são raras. Em particular, elas contêm frequentemente elementos traço assim como elementos comuns. Exemplos clássicos de minerais de soluções sólidas são a dolomite ou os sistemas calcite/rodocrosite, calcite/estroncianite e calcite/octavite.

Para estes carbonatos, o cálculo do índice de saturação torna-se mais difícil. Se, por exemplo, considerarmos o sistema calcite/estroncianite, a solubilidade de ambas as fases minerais é estimada por:

$$K_{calcite} = \frac{[Ca^{2+}][CO_3^{2-}]}{[CaCO_3]_s} \quad \text{Eq.36}$$

e

$$K_{Estroncianite} = \frac{[Sr^{2+}][CO_3^{2-}]}{[SrCO_3]_s} \quad \text{Eq.37}$$

Assumindo uma solução sólida mineral feita a partir da mistura destes dois minerais, a conversão das equações resulta em:

$$\frac{[Sr^{2+}]}{[Ca^{2+}]} = \frac{K_{Estroncianite} [SrCO_3]_S}{K_{Calcite} [CaCO_3]_S} \quad \text{Eq.38}$$

Isto significa que uma certa taxa de actividade do S e do Ca, em soluções aquosas, está associada com uma certa taxa de actividade nos minerais. Se, analogamente para um comportamento não ideal do coeficiente de actividade das espécies aquosas, for introduzido um factor de correcção específico $f_{calcite}$ e $f_{estroncianite}$ para a actividade, virá a seguinte equação:

$$\frac{K_{estroncianite} f_{estroncianite}}{K_{calcite} f_{calcite}} = \frac{[Sr] X_{calcite}}{[Ca] X_{estroncianite}} \quad \text{Eq.39}$$

onde X é a proporção molar na solução sólida mineral. No caso mais simples, a razão de ambos os coeficientes de actividade pode ser combinada de forma a obter um coeficiente de distribuição. O último pode ser determinado experimentalmente por aproximação semi-empírica no laboratório.

Utilizando as constantes do produto de solubilidade para a calcite e estroncianite e assumindo que a actividade do cálcio é de 1.6 mmol/L, o coeficiente de distribuição é de 0.8 para o estrôncio e de 0.98 para a calcite e uma razão de 50:1 (= 0.02) na solução sólida do mineral, a equação seguinte dá a actividade de estrôncio:

$$[Sr] = \frac{K_{estroncianite} f_{estroncianite} X_{estroncianite} [Ca]}{K_{calcite} f_{calcite} X_{calcite}} \quad \text{Eq.40}$$

$$= \frac{10^{-9.271} \times 0.8 \times 0.02 \times 1.6 \times 10^{-3}}{10^{-8.48} \times 0.98} = 4.2 \times 10^{-6} \text{ mol / L}$$

Se a estroncianite for assumida como sendo a fase limitante, significativamente mais estrôncio (actividade aproximada 2.4×10^{-4} mol/L) pode ser dissolvido, em comparação com o da fase mineral da solução sólida.

Este exemplo mostra uma tendência nos minerais de solução sólida. Há uma sobresaturação, ou um equilíbrio, no que diz respeito aos minerais da solução sólida, mas uma subsaturação em relação aos minerais das fases puras, isto é, forma-se o mineral da solução

sólida mas não se forma o mineral da fase pura. A importância deste fenómeno depende dos valores dos coeficientes de actividade do componente da solução sólida.

Para o cálculo do comportamento do mineral da solução sólida, dois modelos conceptuais podem ser utilizados: o modelo do membro terminal (mistura arbitrária de duas ou mais fases) e o modelo de mistura local (elementos de substituição podem substituir certos elementos, apenas em certos locais, dentro da estrutura do cristal).

Para alguns elementos, as fases limitantes (minerais puros e minerais de soluções sólidas) são irrelevantes. Assim, não há fases minerais limitantes para o Na, ou B, sob condições que prevalecem nas águas subterrâneas. A sorção na matéria orgânica (ácidos húmico e fúlvico), nos minerais de argila, ou nos oxihidróxidos de ferro, assim como a troca catiónica, podem ser factores limitantes em vez de formadores de minerais.

1.1.4.2 Sorção

O termo sorção combina a sorção na matriz e a sorção na superfície. A sorção na matriz pode ser descrita como a troca não específica relativamente a constituintes contidos na água dos poros da matriz da rocha (absorção). A sorção à superfície é entendida como sendo a acreção de átomos ou moléculas de solutos, gases ou vapor na fronteira de uma fase mineral (adsorção). De seguida apenas a sorção à superfície será mais detalhada.

A sorção à superfície pode ocorrer através de forças de ligação física (forças de van der Waals, sorção física), por ligação química (forças de Coulomb) ou por ligações de hidrogénio (sorção química). Uma saturação completa de todas as ligações livres nas superfícies definidas torna-se possível envolvendo uma rede específica de locais e/ou de grupos funcionais (complexação superficial), (Cap. 1.1.4.2.3). Enquanto a sorção física é reversível na maioria dos casos, a remobilização dos constituintes ligados por sorção química é difícil. A troca iónica baseia-se em interacções electrostáticas entre moléculas com cargas diferentes.

1.1.4.2.1 Substâncias hidrofóbicas/hidrofílicas

As rochas podem ser hidrofóbicas, ou hidrofílicas. Esta propriedade está relacionada com a extensão da sorção. Contrariamente aos materiais hidrofílicos, as substâncias hidrofóbicas não têm valências livres ou cargas electrostáticas disponíveis nas suas superfícies. No entanto, nem as moléculas de água hidratadas, nem as espécies dissolvidas, podem ficar ligadas à superfície o que, em caso extremo, pode prevenir o humedecimento da superfície com a solução aquosa.

1.1.4.2.2 Troca iônica

A capacidade das substâncias sólidas para trocar cátions, ou ânions, com cátions ou ânions em soluções aquosas chama-se capacidade de troca iônica. Em sistemas naturais os ânions são trocados muito raramente, ao contrário dos cátions, que trocam mais prontamente formando uma sucessão de intensidade decrescente: $Ba^{2+} > Sr^{2+} > Ca^{2+} > Mg^{2+} > Be^{2+} > Cs^+ > K^+ > Na^+ > Li^+$. Geralmente, os íons multivalentes (Ca^{2+}) são mais fortemente ligados que os íons monovalentes (Na^+), no entanto a selectividade diminui com o aumento da força iônica (Stumm e Morgan, 1996).

Íons grandes, como Ra^{2+} ou Cs^+ assim como íons pequenos, como Li^+ ou Be^{2+} , são apenas trocados em pequenas extensões. O H^+ tendo uma carga de alta densidade e um diâmetro pequeno, é uma exceção e é preferencialmente absorvido. Além disso, a força das ligações depende do respectivo sorvente, tal como a tabela 8 mostra para alguns metais.

A comparação das forças de ligação relativas é baseada no pH, para o qual 50% dos metais são absorvidos ($pH_{50\%}$).

Quanto mais baixo este valor de pH, mais fortemente o metal está ligado ao sorvente, como por exemplo, com os óxidos de Fe: $Pb (pH_{50\%} = 3.1) > Cu (pH_{50\%} = 4.4) > Zn (pH_{50\%} = 5.4) > Ni (pH_{50\%} = 5.6) > Cd (pH_{50\%} = 5.8) > Co (pH_{50\%} = 6.0) > Mn (pH_{50\%} = 7.8)$ (Scheffer e Schachtschabel, 1982).

Tabela 8. Força relativa de ligação de metais em diferentes sorventes (Bunzl et al., 1976)

Substância	Força de ligação relativa
Minerais de argila, zeólitos	$Cu > Pb > Ni > Zn > Hg > Cd$
Óxidos e hidróxidos de Fe e Mn	$Pb > Cr = Cu > Zn > Ni > Cd > Co > Mn$
Matéria orgânica (em geral)	$Pb > Cu > Ni > Co > Cd > Zn = Fe > Mn$
Ácidos húmico e fúlvico	$Pb > Cu = Zn = Fe$
Turfa	$Cu > Pb > Zn > Cd$
Turfa degradada	$Cu > Cd > Zn > Pb > Mn$

Em relação ao respectivo sorvente, a capacidade de troca iônica depende adicionalmente do valor do pH (Tabela 9).

Tabela 9. Capacidade de troca catiônica (CEC) a pH 7 e a sua dependência (Langmuir, 1997)

Substância	CEC (meq/100g)	Dependência do pH
Minerais de argila		
Caulinite	3-15	elevada
Ilite e clorite	10-40	baixa
Esmectite, montmorilonite	80-150	rara ou inexistente
Vermiculite	100-150	negligenciável
Zeólitos	100-400	negligenciável
Oxihidróxidos Mn(IV) e Fe(III)	100-740	elevada
Matéria húmica	100-500	elevada
Catiões de troca sintéticos	290-1020	baixa

A figura 9 mostra a dependência da sorção em catiões metálicos relativamente ao pH; a figura 10 é o mesmo mas para aniões seleccionados em hidróxidos de ferro.

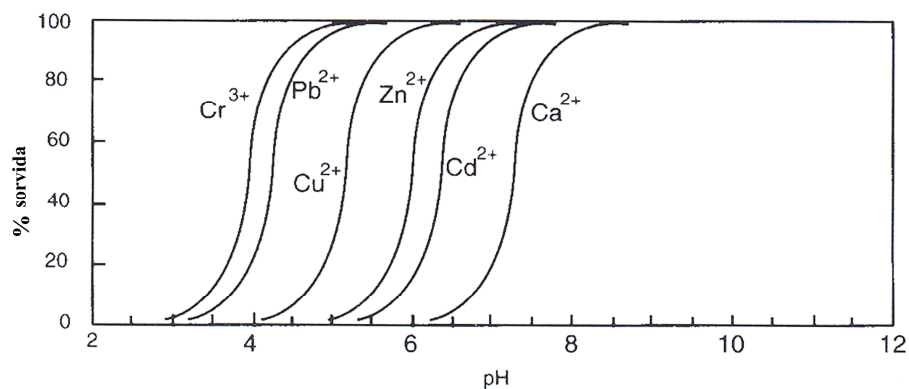


Figura 9. Sorção de catiões metálicos em hidróxidos de Fe em função do pH (Drever, 1997).

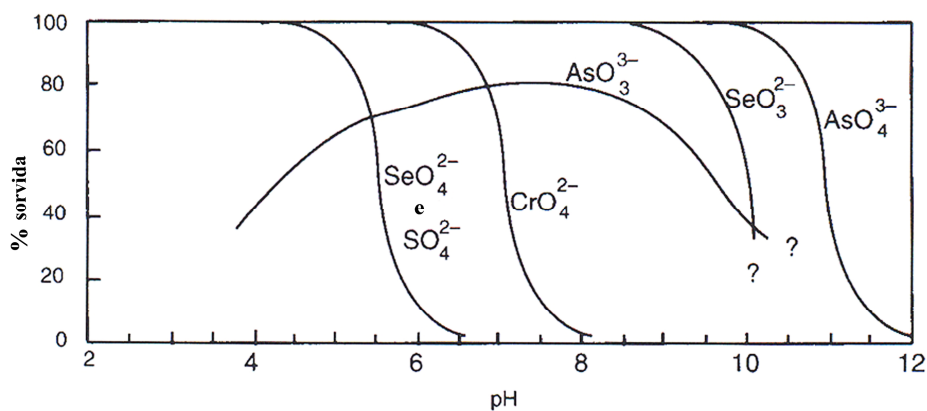


Figura 10. Sorção de aniões em hidróxidos de Fe em função do pH (Drever, 1997).

Descrição da troca iónica utilizando a lei de acção de massas

Assumindo uma reversibilidade completa da sorção, a troca iónica pode ser descrita através da lei de acção de massas.

A vantagem desta abordagem é que virtualmente qualquer número de espécies pode interagir na superfície de um mineral.



$$K_B^A = \frac{[A^+R^-][B^+]}{[A^+][B^+R^-]} = \frac{[A^+R^-]}{[B^+R^-]} \frac{[A^+]}{[B^+]} \quad \text{Eq.41}$$

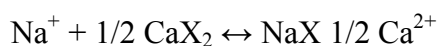
com A^+, B^+ iões monovalentes

R^- = ião de troca

K_x é o coeficiente de selectividade e é considerado aqui como uma constante de equilíbrio, embora, em contraste com as constantes de complexação ou de dissociação, dependa não só da pressão, temperatura e força iónica, mas também da respectiva fase sólida com as propriedades específicas das suas superfícies interior e exterior.

Apesar de em menor extensão, também depende da direcção em que a equação é escrita.

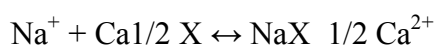
Assim, a troca do sódio pelo cálcio pode ser escrita do seguinte modo:



$$K_{Ca}^{Na} = \frac{[NaX][Ca^{2+}]^{0.5}}{[CaX_2][Na^+]} \quad \text{Eq.42}$$

Esta expressão é designada por convenção de Gaines-Thomas (Gaines-Thomas, 1953).

Se utilizar a concentração molar será idêntica à convenção de Vanselow (Vanselow, 1932). Gapon (1933) propôs a seguinte forma:



$$K_{Ca}^{Na} = \frac{[NaX][Ca^{2+}]^{0.5}}{\left[Ca^{1/2} X\right][Na^+]} \quad \text{Eq.43}$$

Iões de troca importantes

Iões de troca e sorventes importantes são, como se pode ver na Tabela 8, os minerais de argila e os zeólitos (aluminossilicatos), óxidos de metais (principalmente óxidos de Fe e Mn) e matéria orgânica.

- Os minerais de argila consistem em 1 a n folhas de tetraedros de Si-O e de 1 a n camadas de folhas octaédricas de hidróxido de alumínio (gibbsite). O Al muitas vezes substitui a Si nas folhas tetraédricas, assim como o Mg faz para o Al, nas folhas octaédricas.
- Como ião de troca, os zeólitos têm um papel importante nas rochas vulcânicas e nos sedimentos marinhos.
- No final do processo de alteração, muitas vezes formam-se óxidos de Fe e Mn. Os óxidos de Mn usualmente formam um arranjo octaédrico parecido com a gibbsite. A hematite (Fe_2O_3) e a goetite (FeOOH) também apresentam uma estrutura octaédrica semelhante.
- Segundo Schnitzer (1986) 70 a 80 % da matéria orgânica deve ser atribuída às substâncias húmicas. Estas, são polímeros condensados compostos por componentes aromáticos e alifáticos, que se formam através da decomposição de células vivas de plantas e animais através dos microorganismos. As substâncias húmicas são hidrofílicas, de cor escura e evidenciam massas moleculares de algumas centenas a muitos milhares. Elas mostram grupos funcionais muito diferentes tornando-os capazes de interagir com iões metálicos. As substâncias húmicas (ácidos orgânicos refractários) podem ser subdivididas em ácidos húmicos e fúlvicos. Os ácidos húmicos são solúveis sob condições alcalinas e precipitam sob condições ácidas. Os ácidos fúlvicos são solúveis sob condições básicas e ácidas.

A troca iónica ou a sorção também podem ocorrer em colóides, uma vez que os colóides possuem uma carga eléctrica à superfície, onde os iões podem ser trocados ou sorvidos. A proporção de colóides que não fica retida em poros pequenos utiliza, preferencialmente, os poros maiores, por isso por vezes viajam mais rápido do que alguma da água subterrânea (efeito de exclusão por tamanho). É por isto que o transporte de colóides contaminantes é de uma importância tão especial.

Para além disto, há iões de troca sintéticos, que são importantes para a dessalinização da água. Eles são compostos de macro moléculas orgânicas e a rede dos seus poros, composta por cadeias de hidrocarbonetos, pode ligar-se a grupos negativamente carregados (troca de catiões) ou grupos positivamente carregados (troca de aniões). Os catiões de troca estão baseados, maioritariamente, em grupos sulfo-ácidos com restos orgânicos; os aniões de troca baseiam-se em grupos de amónio substituídos por um remanescente orgânico.

Cargas de superfície

A capacidade de troca catiónica dos minerais de argila situa-se num intervalo de 3 a 150 meq/100g (Tabela 9). Estas capacidades de troca extremamente altas devem-se a duas razões físicas:

- Uma superfície extremamente grande
- Uma carga eléctrica das superfícies

Estas cargas eléctricas podem ser subdivididas em:

- cargas permanentes
- cargas variáveis

Superfícies com cargas permanentes podem estar relacionadas com a substituição de metais na rede cristalina (isomorfismo). Uma vez que a substituição usualmente ocorre com metais de baixa carga, isso origina um défice global de carga positiva para o cristal. Para balancear este facto, um potencial negativo forma-se à superfície provocando a sorção de metais carregados positivamente. A superfície de carga dos minerais de argila pode estar predominantemente relacionada com o isomorfismo, portanto, são permanentes para uma grande parcela. De qualquer modo, isto não é verdade para todos os minerais de argila, para a caulinite, por exemplo, é menos de 50 % (Bohn et al., 1979).

Para além da carga permanente, há cargas de superfície variáveis, que dependem do pH da água. Surgem da protonação e desprotonação de grupos funcionais à superfície. Sob condições ácidas, os protões são sorvidos nos grupos funcionais que geram uma sobrecarga positiva na superfície. Assim, o mineral ou partes dele comportam-se como um anião de troca. Com elevados valores de pH, os átomos de oxigénio dos grupos funcionais ficam desprotonizados e o mineral, ou partes dele, mostra uma carga geral negativa, e portanto os catiões podem ser sorvidos.

Para cada mineral há um valor de pH no qual a carga positiva causada pela protonização iguala a carga negativa causada pela desprotonização, de tal modo que a carga geral é zero. Este pH é denominado por pH_{PZC} (Ponto de Carga Zero).

Se apenas a protonização e desprotonização têm influência na carga da superfície, a este valor chama-se ZPNPC (ponto de carga zero da rede de protões) ou IEP (ponto iso-eléctrico). Este ponto anda à volta do pH 2.0 para o quartzo, pH 3.5 para a caulinite, goetite, magnetite e aproximadamente entre pH 6 e 7 para a hematite, e para o corindo (Al_2O_3) o pH é cerca de 9.1 (Drever, 1997).

A figura 11 mostra a dependência do pH no comportamento da sorção das superfícies dos hidróxidos de ferro. O potencial global, das superfícies de carga, dependentes do pH, não depende da força iónica da água.

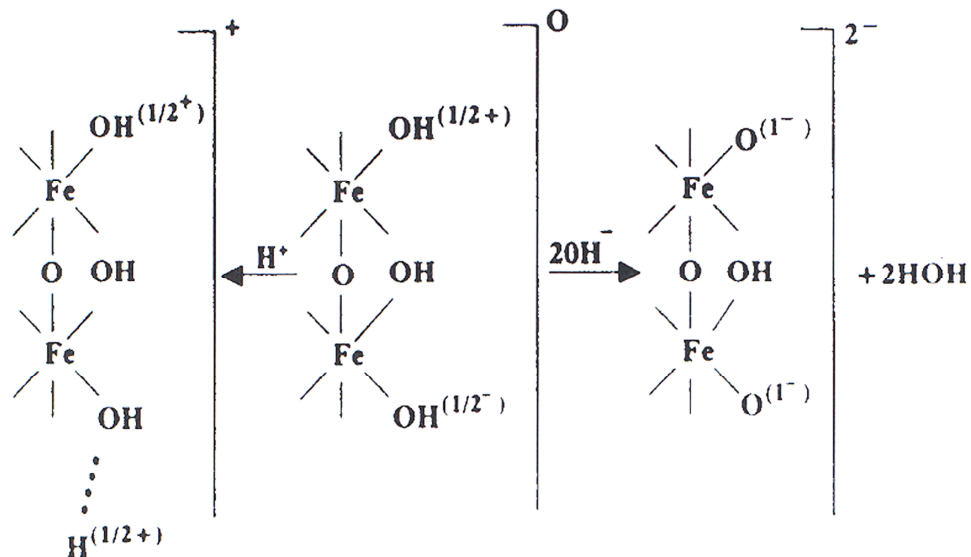


Figura 11. Descrição esquemática dos comportamentos de sorção dependentes do pH das superfícies dos hidróxidos de ferro com a acreção de iões H^+ e OH^- (após Sparks, 1986).

Os sistemas naturais são uma mistura de minerais com carga de superfície variável e constante.

A figura 12 mostra o comportamento geral da sorção em relação aos aniões e aos catiões. Para valores que excedem o pH 3 a capacidade de troca de aniões decresce consideravelmente. Até pH 5 a capacidade de troca catiónica é constante, aumentando muito para valores de pH mais elevados.

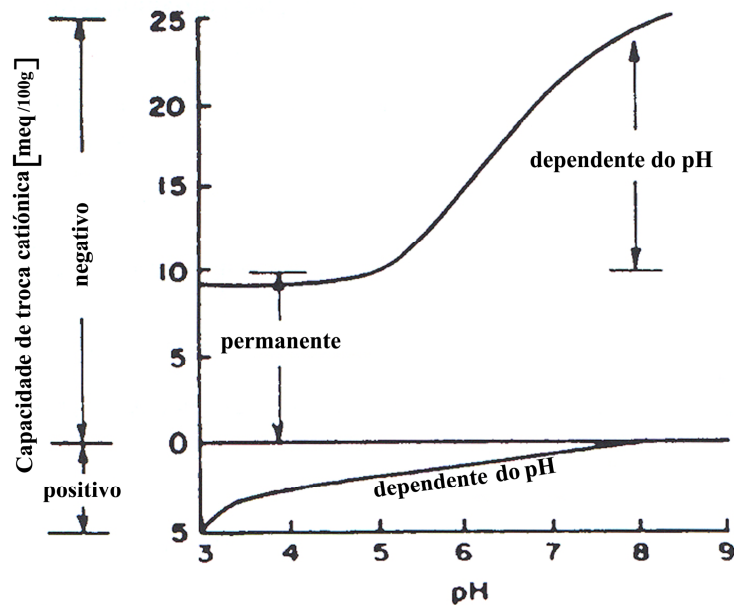


Figura 12. Comportamento da troca aniônica e catiónica dos minerais em função do pH (Bohn et al., 1979); “negativo” e “positivo” está relacionado com a carga das superfícies, sendo “negativas” as trocas catiónicas e “positivas” as trocas aniônicas

1.1.4.2.3 Descrição matemática da sorção

Há uma série de equações utilizadas para descrever os dados experimentais das interações de uma substância como fases líquida e sólida. Estendem-se desde equações empíricas simples (isotermas de sorção) a modelos mecanicistas baseados na complexação superficial para a determinação de potenciais eléctricos, como por exemplo, capacitância constante, modelo de difusão de camada dupla e modelo de camada tripla.

Modelos empíricos de isotermas de sorção

Os termos da sorção são a representação de interações de sorção utilizando equações empíricas simples. Inicialmente, as medidas eram determinadas a temperatura constante, por isso o termo isoterma foi introduzido.

Isoterma de regressão linear (isoterma de Henry)

A forma mais simples de uma isoterma de sorção é a equação de regressão linear.

$$C^* = K_d \cdot C \quad \text{Eq.44}$$

com C^* = massa da substância sorvida num mineral (mg/kg)

K_d = coeficiente de distribuição

C = concentração da substância na água (mg/L)

Os termos da sorção linear têm a vantagem da simplicidade e providenciam a possibilidade de os converter num factor de retardação Rf , de modo que a equação de transporte geral pode ser facilmente expandida aplicando o termo de correcção:

$$Rf = 1 + \frac{Bd}{q} \frac{C^*}{C} = 1 + \frac{Bd}{q} K_d \quad \text{Eq.45}$$

com Bd = densidade

q = teor da água

uma desvantagem séria é que a relação é linear, não existindo limite superior para a sorção.

Isoterma de Freundlich

Utilizando a isoterma de Freundlich, emprega-se uma relação exponencial entre as moléculas sorvidas e as moléculas dissolvidas.

$$C^* = K_d \cdot C^n \quad \text{Eq.46}$$

$$Rf = 1 + \frac{Bd}{q} nK_d C^{n-1} \quad \text{Eq.47}$$

Mais uma constante empírica n é introduzida e, geralmente, é menor que 1. A isoterma de Freundlich baseia-se num modelo de revestimento multilamelar da camada sólida assumindo *à priori* que todos os sítios com a maior energia de ligação (das forças electrostáticas) estão ocupados (secção mais íngreme da curva) e com grau crescente; os sítios com fraca energia de ligação (secção achatada da curva) estão também ocupados.

Isoterma de Langmuir

A isoterma de Langmuir foi desenvolvida para descrever sorventes com um número limitado de locais de sorção na sua superfície.

$$C^* = \frac{abC}{1+aC} \quad \text{Eq.48}$$

com a = constante de sorção

b = máxima massa de substância que pode ser sorvida (mg/kg)

$$Rf = 1 + \frac{Bd}{q} \left[\frac{ab}{(1 + aC)^2} \right] \quad \text{Eq.49}$$

Do ponto de vista científico, contudo, todas as aproximações no sentido do conceito de K_d (isotermas de Henry, Freundlich ou Langmuir) são insatisfatórias, uma vez que os processos complexos à superfície não podem ser descritos por parâmetros de ajuste empírico. Condições fronteira como o valor do pH, o potencial redox, a força iónica, reacções de competição pelos locais de ligação, não são consideradas. Assim, os resultados do laboratório e experiências de campo não são transferíveis para os sistemas reais. São apenas aconselháveis para fornecer um modelo de prognóstico adequado, se não forem expectáveis mudanças relativamente às condições limite e se não se puderem determinar parâmetros para uma abordagem determinística ou mecanicista.

Modelos mecanicistas para complexação à superfície

A complexação à superfície é uma teoria que descreve o fenómeno da sorção. Na superfície dos hidróxidos de ferro, alumínio, sílica e manganés assim como em substâncias húmicas, há catiões que não estão completamente rodeados por iões de oxigénio contrariamente aos catiões das partes internas da rede cristalina. Devido à valência dos seus electrões podem estar ligados a moléculas de água. Estas moléculas de água distribuem-se após a acreção, de tal modo que para cada ião de oxigénio sorvido resta um ião de hidrogénio. O segundo ião de hidrogénio liga-se aos iões de oxigénio na rede, isto é, entre os catiões da rede de iões (figura 13). Assim, há uma camada de grupos funcionais que contém sempre O, S ou N à superfície do mineral (camada dupla).

Segundo Stumm e Morgan (1996) a reacção pode ser descrita do seguinte modo:



Aqui, GH é o grupo funcional como $\{R-COOH\}_n$ ou $(=AlOH)_n$. A capacidade dos grupos funcionais para formar complexos depende fortemente do comportamento do ácido-base e, por isso, da alteração do pH num sistema aquático.

Semelhante à complexação da solução, a complexação à superfície pode ser distinguida entre complexos de esfera interna (por exemplo, fosfatos, fluoretos, cobre), onde o ião está directamente ligado à superfície, e complexos de esfera externa (por exemplo sódio, cloreto) onde o ião está coberto por uma capa de hidratação com a atracção trabalhando apenas

electrostaticamente. O complexo de esfera interna é muito mais forte e não depende da atracção electrostática, isto é, um catião também pode ser sorvido numa superfície com carga positiva (Drever, 1997).

Nesta base, três modelos serão discutidos, o que permite o cálculo do potencial eléctrico, nomeadamente o modelo de capacidade constante, o modelo de difusão de camada dupla e o modelo de camada tripla.

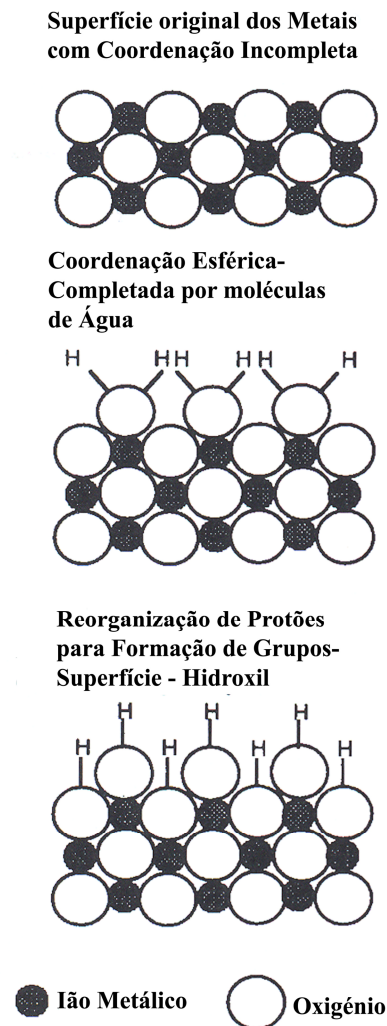


Figura 13. Processo da complexação à superfície (Drever, 1997)

Modelo de difusão de camada dupla (DDLDM)

Este modelo está baseado na teoria de Gouy-Chapman (teoria da difusão de camada dupla). A teoria afirma que na área limite das camadas, entre as fases sólida e líquida, independentemente da carga da superfície, as concentrações crescentes de catiões e aniões numa camada difusa existe por causa das forças electrostáticas. Em oposição ao modelo de

capacidade constante, o potencial eléctrico não se modifica até uma certa distância dos limites entre as fases e não entra em declínio imediato de um modo linear (figura 14 a). A difusão neutraliza estas forças, levando à diluição com o incremento da distância a partir da fronteira das fases. Esta relação pode ser descrita fisicamente pela equação de Poisson-Boltzmann.

Modelo de capacidade constante (CCM)

O modelo de capacidade constante assume que a camada dupla na fronteira da fase sólido-líquido pode ser considerada como um capacitor de placas paralelas (figura 14b).

Modelo de camada tripla (TLM)

Enquanto CCM e DDLM assumem que todos os iões estão num só plano, a camada tripla inclui diferentes planos, nos quais os complexos de superficies estão ligados. Na versão original de Davis et al. (1990) os protões e os hidróxidos de ferro estão ligados à camada (plano- α) perto da fase fronteira, enquanto que os complexos de esferas internas estão ligados a um plano β um pouco deslocado. Ambos os planos são assumidos como camadas de capacidade constante. O intervalo fora do plano β que contém os complexos de esferas externas é modelado como camada difusa (figura 14c).

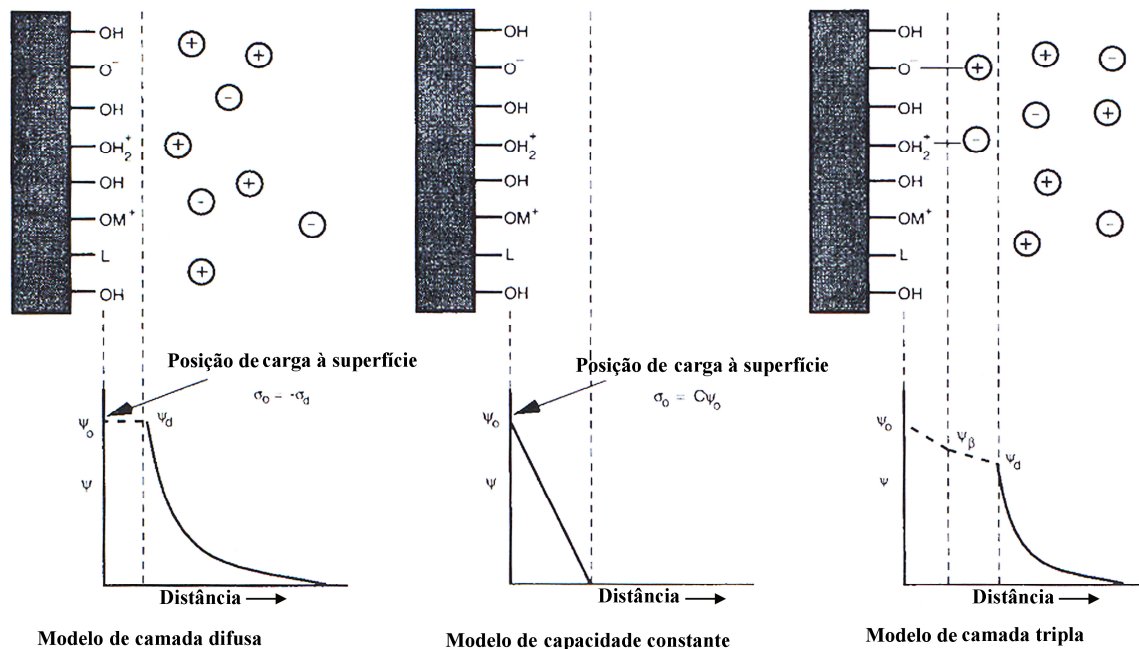


Figura 14. Distribuição idealizada do potencial eléctrico (Ψ) na vizinhança das superfícies dos óxidos hidratados após (a) modelo de camada difusa; (b) modelo de capacidade constante; (c) modelo de camada tripla (Drever, 1997).

1.1.5 Interações na fase líquida

1.1.5.1 Complexação

A complexação tem uma influência significativa na dissolução e precipitação dos minerais tal como já foi descrito no capítulo 1.1.4.1.3. Contrariamente à dissolução dos minerais, a complexação é uma reacção homogénea. Pode ser descrita pela lei de acção de massas. A constante de complexação, K , dá informação acerca da estabilidade dos complexos. Constantes elevadas indicam uma forte tendência para a complexação, ou elevada estabilidade dos complexos.

Complexos com carga positiva, com carga zero, ou com carga negativa, podem ser distinguidos. Os contaminantes, por exemplo, têm uma mobilidade especialmente elevada se ocorrerem como complexos com carga zero, uma vez que eles praticamente não são submetidos a processos de troca, enquanto os complexos com cargas (positivas ou negativas) evidenciam interações com outros iões e superfícies sólidas.

Um complexo pode ser definido como um composto de coordenação, com uma parte com carga positiva e com outra parte com carga negativa, o ligante. A parte com carga positiva é geralmente um ião metálico ou hidrogénio, mas também pode ser um outro complexo com carga positiva. Os ligantes são moléculas, que têm pelo menos um par de electrões livres (bases). Este ligante pode ser um anião livre como F^- , Cl^- , Br^- , I^- ou complexos com carga negativa como OH^- , HCO_3^- , CO_3^{2-} , SO_4^{2-} , NO_3^- e PO_4^{3-} .

Da tabela periódica dos elementos, os seguintes elementos são ligantes possíveis:

Grupo	4	5	6	7
	C	N	O	F
		P	S	Cl
		As	Se	Br
			Te	I

Para além destes ligantes inorgânicos também há ligantes orgânicos como os ácidos húmico e fúlvico, que ocorrem naturalmente em quase todas as águas, mas também o NTA e o EDTA, que entram na atmosfera como substitutos dos fosfatos em detergentes (Bernhardt et al., 1984) e que podem mobilizar os metais.

A ligação do complexo pode ser electrostática, covalente ou uma combinação de ambas. Os complexos de ligação electrostática, onde o átomo do metal e o ligante são separados por

uma ou mais moléculas de hidrogénio, são chamados complexos de esfera externa. Eles são menos estáveis e são formados quando os catiões fortes entram em contacto com os ligantes fortes (Tabela 10).

O conceito de Pearson de ácidos e bases “fortes” e “fracos” considera o número de electrões na camada externa. Os elementos com uma camada externa saturada e baixa tendência para polarização (configuração de gases nobres) são chamados ácidos “fortes”, enquanto que os elementos com a camada externa apenas parcialmente preenchida, baixa electronegatividade, e elevada tendência para polarização, são ácidos “fracos”.

Os complexos de esfera interna, com ligações covalentes entre um átomo de um metal e um ligante, formados a partir de átomos de metais fracos e ligantes fracos, ou átomos de metais fracos e ligantes fortes, ou átomos de metais fortes e ligantes fracos, são muito mais estáveis.

Tabela 10. Classificação dos iões metálicos em tipos A e B, segundo o conceito de Pearson, em ácidos fortes e fracos com ligantes preferenciais (Stumm e Morgan, 1996).

Catiões dos metais tipo A (esferas fortes)	Catiões metálicos de transição	Catiões dos metais tipo B (esferas fracas)
H ⁺ , Li ⁺ , Na ⁺ , K ⁺ , Be ²⁺ , Mg ²⁺ , Ca ²⁺ , Sr ²⁺ , Al ³⁺ , Sc ³⁺ , La ³⁺ , Si ⁴⁺ , Ti ⁴⁺ , Zr ⁴⁺ , Th ⁴⁺	V ⁺ , Cr ²⁺ , Mn ²⁺ , Fe ²⁺ , Co ²⁺ , Ni ²⁺ , Cu ²⁺ , Ti ²⁺ , V ³⁺ , Cr ³⁺ , Mn ³⁺ , Fe ³⁺ , Co ³⁺	Cu ²⁺ , Ag ⁺ , Au ⁺ , Tl ⁺ , Ga ⁺ , Zn ²⁺ , Cd ²⁺ , Hg ²⁺ , Pb ²⁺ , Sn ²⁺ , Tl ³⁺ , Au ³⁺ , In ³⁺ , Bi ³⁺
De acordo com o conceito de Pearson		
Ácidos fortes	Intervalo de transição	Ácidos fracos
Todos catiões metálicos do tipo A mais Cr ³⁺ , Mn ³⁺ , Fe ³⁺ , Co ³⁺ , UO ²⁺ , VO ²⁺	Todos os catiões metálicos divalentes de transição mais Zn ⁺ , Pb ²⁺ , Bi ³⁺	Todos os catiões metálicos tipo B excepto para o Zn ²⁺ , Pb ²⁺ , Bi ³⁺
Preferência pelo átomo ligante		
N >> P, O >> S, F >> Cl		P >> N, S >> O, Cl >> F

Os quelatos são complexos com ligantes que formam mais do que uma ligação com o ião metálico com carga positiva (ligantes multidentados). Tais complexos evidenciam uma estabilidade especialmente elevada. Complexos com mais de um átomo metálico são chamados complexos multi ou polinucleares.

Através da complexação, um metal pode ocorrer em estados de oxidação normalmente desconhecidos ou raros. Por exemplo, o Co³⁺ sendo um agente de oxidação forte, normalmente não é estável em soluções aquosas, mas é estável como Co(NH₃)₆³⁺. Além disso,

a complexação pode prever a desproporção, como no caso do Cu^+ por exemplo, que se converte em Cu^{2+} e Cu(s) numa solução aquosa, apesar de ser estável como $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^+$.

Afirmações gerais acerca da estabilidade de diferentes complexos são problemáticas. Inferências a partir da força iónica, ou subdivisões mais gerais, em agentes quelantes bons ou pobres, baseadas na tabela periódica dos elementos levam a afirmações contraditórias. Elas não se afiguram práticas, porque a tendência dos elementos para formar complexos depende principalmente do ligante correspondente, como mostra a Tabela 11 para alguns exemplos. Por último, mas não menos importante, a concentração do ligante na solução (elemento maior, ou traço) é de crucial importância.

Tabela 11. Constantes de complexação para complexos de hidróxidos, carbonatos e sulfatos (dados a partir das bases de dados WATEQ4F e (*) CHEMVAL); Me = catiões metálicos, n = estado de oxidação dos catiões (n = 1,2,3)

Elemento	Complexo hidroxilo $\text{Me}^n + \text{H}_2\text{O} = \text{MeOH}^{n-1} + \text{H}^+$	Complexo carbonatado $\text{Me}^n + \text{CO}_3^{2-} = \text{MeCO}_3^{n-2}$	Complexo sulfatado $\text{Me}^n + \text{SO}_4^{2-} = \text{MeSO}_4^{n-2}$
Na^+	-13.9 (*)	1.27	0.7
K^+	-14.5 (*)	Sem dados disponíveis	0.85
Ca^{2+}	-12.78	3.224	2.3
Mg^{2+}	-11.44	2.98	2.37
Mn^{2+}	-10.59	4.9	2.25
Ni^{2+}	-9.86	6.87	2.29
Fe^{2+}	-9.5	4.38	2.25
Zn^{2+}	-8.96	5.3	2.37
Cu^{2+}	-8.0	6.73	2.31
Fe^{3+}	-2.19	Sem dados disponíveis	4.04

1.1.5.2 Processos Redox

Tal como as reacções ácido-base, onde ocorre uma transferência de protões (dissolução/precipitação, sorção, complexação dependentes do pH) também as reacções redox têm um papel importante em todos os processos de interacção em sistemas aquosos. As reacções redox consistem em duas reacções parciais, oxidação e redução, e podem ser caracterizadas pela transferência de oxigénio ou electrões. Muitas reacções redox em sistemas aquosos naturais não podem, actualmente, ser descritas pelas equações de equilíbrio termodinâmico, uma vez que elas possuem cinéticas lentas. Se uma reacção redox é considerada como uma transferência de electrões, a reacção geral pode ser a seguinte:

$$[\text{espécies oxidadas}] + n [e^-] = [\text{espécies reduzidas}] \quad \text{Eq.51}$$

com n = número de electrões, e^-

1.1.5.2.1 Medição do potencial redox

Inserindo um eléctrodo metálico inerte mas altamente condutor numa solução aquosa, permite aos electrões transferirem-se quer do eléctrodo para a solução, quer vice-versa. Cria-se uma diferença de potencial (voltagem), que pode ser determinada pela medição da corrente. Por definição, este potencial é medido em relação ao eléctrodo de hidrogénio padrão com $P(\text{H}_2) = 100 \text{ kPa}$, $\text{pH} = 0$, temperatura = 20°C e um potencial de

$$E^0\left(\frac{\text{H}^+}{\text{H}_2}\right) = 0 \text{ mV} \quad \text{Eq.52}$$

Numa solução aquosa, o potencial é medido como um integral sobre todas as espécies redox existentes (potencial misto).

Como o uso do eléctrodo de hidrogénio padrão no campo seria muito enfadonho, usam-se outros eléctrodos de referência. Estes eléctrodos de referência têm um potencial próprio, E_B , que é adicionado ao valor determinado E_M , para obter o potencial da solução, ou E_H , fazendo referência ao eléctrodo de hidrogénio padrão. A maioria dos eléctrodos Ag/AgCl ou cloreto de mercúrio (Hg_2Cl_2)/eléctrodos de platina, são usados como eléctrodos de referência. A vantagem dos eléctrodos de Ag/AgCl é a resposta rápida, enquanto que o eléctrodo de cloreto de mercúrio/platina tem uma resposta muito lenta mas uma elevada precisão. Na prática, a medição do potencial redox é, independentemente do eléctrodo de referência, altamente problemática, uma vez que as águas naturais não se encontram termodinamicamente em equilíbrio redox e as espécies redox estão presentes em concentrações muito baixas para fornecer uma resposta do eléctrodo (Nordstrom e Munõz, 1994). Além disso o eléctrodo é altamente susceptível aos efeitos de contaminação. Enquanto as contaminações do eléctrodo de platina podem ser eliminadas, o desequilíbrio termodinâmico e as baixas concentrações não podem. Portanto as medições redox devem ser abortadas após uma hora se não se

alcançarem valores estáveis. A conclusão resultante das medições, neste caso, é que as espécies redox da água não estão em equilíbrio termodinâmico com o eléctrodo de platina.

1.1.5.2.2 Cálculo do potencial redox

O potencial redox de equilíbrio pode ser calculado a partir da equação de Nernst:

$$Eh = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[ox]}{[red]} \quad \text{Eq.53}$$

E^0 = potencial redox padrão de um sistema onde as actividades das espécies oxidadas igualam as actividades das espécies reduzidas

R = constante do gás ideal (8.315 J/K mol)

T = temperatura absoluta (K)

n = número de electrões transferidos (e^-)

F = constante de Faraday (96484 C/mol = J/V mol)

$[ox]$ = actividade das espécies oxidadas

$[red]$ = actividade das espécies reduzidas

A Eq.53 mostra o cálculo dos potenciais redox individualmente, ao contrário do potencial redox medido, que pode ser um potencial misto de várias reacções redox que não estão em equilíbrio.

É importante para a determinação do potencial redox fornecer a equação da reacção redox. A reversão da equação provoca a mudança do sinal.

A tabela 12 mostra alguns elementos do sistema periódico com sensibilidade redox e a tabela 13 apresenta os potenciais padrão para alguns pares redox importantes nos sistemas aquosos.

A equação para o cálculo dos potenciais redox (Eq.53) deriva da equação da energia livre de Gibbs (comparar também com a Eq.6).

$$G = G^0 - RT \ln \frac{[red]}{[ox]} \quad \text{Eq.54}$$

$$Eh = -\frac{G}{nF} \quad \text{Eq.55}$$

Lantanídeos e actinídeos

La +3 0	Ce +4 +3 0	Pr +4 +3 0	Nd +4 +3 +2 0	Pm +3 0	Sm +3 +2 0	Eu +3 +2 0	Gd +3 0	Tb +4 +3 0	Dy +4 +3 +2 0	Ho +3 0	Er +3 0	Tm +3 +2 0	Yb +3 +2 0
Ac +3 0	Th +4 0 -3 -4	Pa +5 +4 0	U +6 +5 +4 +3 +2 0	Np +7 +6 +5 +4 +3 0	Pu +7 +6 +5 +4 +3 0	Am +6 +5 +4 +3 0	Cm +4 +3 0	Bk. +4 +3 0	Cf +3 +2 0	Es +3 +2 0	Fm +3 +2 0	Md +3 +2 0	No +3 +2 0

Tabela 13. Potenciais padrão e Eh em volts para alguns pares redox importantes nos sistemas aquosos a 25°C (modificado após Langmuir, 1997)

Reacção	E ⁰ Volt	Eh Volt/pH 7.0	Suposições
$4\text{H}^+ + \text{O}_{2(\text{g})} + 4\text{e}^- = 2\text{H}_2\text{O}$	1.23	0.816	P _{O₂} = 0.2 bar
$\text{NO}_3^- + 6\text{H}^+ + 5\text{e}^- = 0.5\text{N}_{2(\text{g})} + 3\text{H}_2\text{O}$	1.24	0.713	10 ⁻³ mol N, P _{N₂} = 0.8 bar
$\text{MnO}_2 + 4\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{Mn}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	1.23	0.544	10 ^{-4.72} mol Mn
$\text{NO}_3^- + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{NO}_2^- + \text{H}_2\text{O}$	0.845	0.431	NO ₃ ⁻ = NO ₂ ⁻
$\text{NO}_2^- + 8\text{H}^+ + 6\text{e}^- = \text{NH}_4^+ + 2\text{H}_2\text{O}$	0.892	0.340	NO ₃ ⁻ = NH ₄ ⁺
$\text{Fe}(\text{OH})_3 + 3\text{H}^+ + \text{e}^- = \text{Fe}^{2+} + 3\text{H}_2\text{O}$	0.975	0.014	10 ^{-4.75} mol Fe
$\text{Fe}^{2+} + 2\text{SO}_4^{2-} + 16\text{H}^+ + 14\text{e}^- = \text{FeS}_2 + 8\text{H}_2\text{O}$	0.362	-0.156	10 ^{-4.75} mol Fe, 10 ⁻³ mol S
$\text{SO}_4^{2-} + 10\text{H}^+ + 8\text{e}^- = \text{H}_2\text{S}_{(\text{aq})} + 4\text{H}_2\text{O}$	0.301	-0.217	SO ₄ ²⁻ = H ₂ S
$\text{HCO}_3^- + 9\text{H}^+ + 8\text{e}^- = \text{CH}_4_{(\text{aq})} + 3\text{H}_2\text{O}$	0.206	-0.260	HCO ₃ ⁻ = CH ₄
$\text{H}^+ + \text{e}^- = 0.5\text{H}_{2(\text{g})}$	0.0	-0.414	P _{H₂} = 1.0 bar
$\text{HCO}_3^- + 5\text{H}^+ + 4\text{e}^- = \text{CH}_2\text{O} (\text{DOM}) + 2\text{H}_2\text{O}$	0.036	-0.482	HCO ₃ ⁻ = CH ₂ O

$$Eh = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{[red]}{[ox]} \quad \text{Eq.57}$$

A Eq.53 obtém-se a partir da Eq.57 pela inversão do numerador e denominador, dentro do argumento do logaritmo. Isto traduz-se num sinal negativo em frente do logaritmo.

Para condições padrão de 25°C, e substituindo a constante do gás e a constante de Faraday, obtém-se a seguinte equação:

$$Eh = E^0 - \frac{0.0591}{n} \log \frac{[red]}{[ox]} \quad \text{Eq.58}$$

Lidando com reacções redox dependentes do pH, como por exemplo, a oxidação do Cl⁻ a Cl₂ pelo permanganito a pH 3, o número de prótons utilizado e formado, tem que ser considerado.

$$Eh = E^0 - 2.303 \frac{mRT}{nF} pH - 2.30 \frac{RT}{nF} \log \frac{[red]}{[ox]} \quad \text{Eq.59}$$

O factor 2.303 resulta da conversão do logaritmo natural no logaritmo comum.

Uma vez que os potenciais redox não podem ser utilizados directamente nos programas termodinâmicos (unidade: volt), o valor *pE* foi introduzido por conveniência matemática.

De forma análoga ao valor de *pH* o valor de *pE* é o logaritmo comum negativo da actividade do electrão. Assim, é calculado utilizando uma actividade hipotética, respectivamente à concentração de electrões, que na verdade não está presente na água.

Para o cálculo do valor de *pE* utiliza-se a Eq.51 e as equações seguintes são obtidas para a constante de equilíbrio *K*:

$$\log K = \log \frac{[red]}{[ox][e^-]^n} = \log \frac{[red]}{[ox]} + \log \frac{1}{[e^-]^n} = \log \frac{[red]}{[ox]} - n \log[e^-] \quad \text{Eq.60}$$

$$-n \log[e^-] = \log K - \log \frac{[red]}{[ox]} \quad \text{Eq.61}$$

$$-\log[e^-] = \frac{1}{n} \log K - \frac{1}{n} \log \frac{[red]}{[ox]} \quad \text{Eq.62}$$

$$pE = \frac{1}{n} \log K - \frac{1}{n} \log \frac{[red]}{[ox]} \quad \text{Eq.63}$$

A conversão do *pE* no potencial redox medido *Eh* segue:

$$pE = -\log[e^-] = \frac{F}{2.303RT} Eh \quad \text{Eq.64}$$

substituindo F , R , e $T = 25^\circ\text{C}$, resulta a seguinte fórmula simplificada [Eh em V]

$$pE \approx 16.9Eh \quad \text{Eq.65}$$

para o sistema H_2/H^+ aplica-se o seguinte:

$$Eh = E^0 \left(\frac{H^+}{H_2} \right) + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[H^+]^2}{[H_2]} \quad \text{Eq.66}$$

$$Eh = 0 + \frac{RT}{nF} \ln [H^+]^2 - \frac{RT}{nF} \ln [H_2] \quad \text{Eq.67}$$

$$Eh = 0 + \frac{2.303RT}{2F} 2 \log [H^+] - \frac{2.303RT}{2F} \log [H_2] \quad \text{Eq.68}$$

$$Eh = 0 - \frac{2.303RT}{F} pH - \frac{2.303RT}{2F} \log [H_2] \quad \text{Eq.69}$$

substituindo os valores de R e F , assim como $T = 25^\circ\text{C}$ e $P(\text{H}_2) = 1.10^5 \text{ Pa}$, segue-se:

$$Eh = -0.0591pH \quad \text{Eq.70}$$

Um aumento ou diminuição de uma unidade de pH causa um decréscimo ou, aumento respectivamente, da voltagem de Nernst em 59.1 mV.

1.1.5.2.3 Apresentação em diagramas de predominância

A apresentação das espécies predominantes para cada sistema redox é chamada de diagramas de predominância (também chamados de diagramas Eh – pH ou diagramas pE – pH).

Os diagramas de predominância são extremamente dependentes dos elementos considerados, da sua concentração e da força iônica. Normalmente, apenas as espécies dissolvidas na água são representadas (figura 15 esquerda).

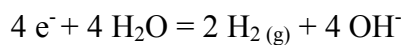
No entanto, se a concentração ou actividade, desce abaixo de certos limites, muitas vezes a fase mineral precipitada (predominante) não é representada (figura 15 direita).

Como é que um diagrama de Eh – pH pode ser determinado analiticamente é explicado abaixo utilizando o exemplo do diagrama Fe – O₂ – H₂O mostrado na figura15 esquerda.

Em cada diagrama Eh – pH a ocorrência das espécies aquosas é limitada pelo campo de estabilidade da água. Acima desse campo a H₂O converte-se no oxigénio elementar, abaixo desse campo em hidrogénio elementar (ver também figura 16).

De acordo com a Eq.71 cada concentração de oxigénio é (analiticamente) atribuída a um certo teor de hidrogénio. Isto quer dizer que o oxigénio saturado (isto é completamente oxidado) na água com pressão parcial de P(O₂) = 1.10⁵ Pa está em equilíbrio com o hidrogénio com uma pressão parcial de P(H₂) = 10^{-42.6} × 10⁵ Pa.

Por outro lado, o hidrogénio saturado (completamente reduzido) na água está em equilíbrio com o oxigénio com pressão parcial P(O₂) = 10^{-85.2} × 10⁵ Pa.



$$\frac{4OH^-}{2H_2O} = \frac{O_{2(g)} + 2H_2O + 4e^-}{2H_{2(g)} + O_{2(g)}}$$

$$K = \frac{[pH_2]^2 [pO_2]}{[H_2O]^2} = 10^{-85.2} \quad \text{Eq.71}$$

Os limites verticais do diagrama (figura15, número 1-5) são reacções que descrevem a dissolução na água (hidrólise) independente do valor de Eh.

Os limites dos respectivos campos de predominância são calculados via as constantes de equilíbrio para a conversão das espécies, de cada lado da linha de fronteira, uma na outra.

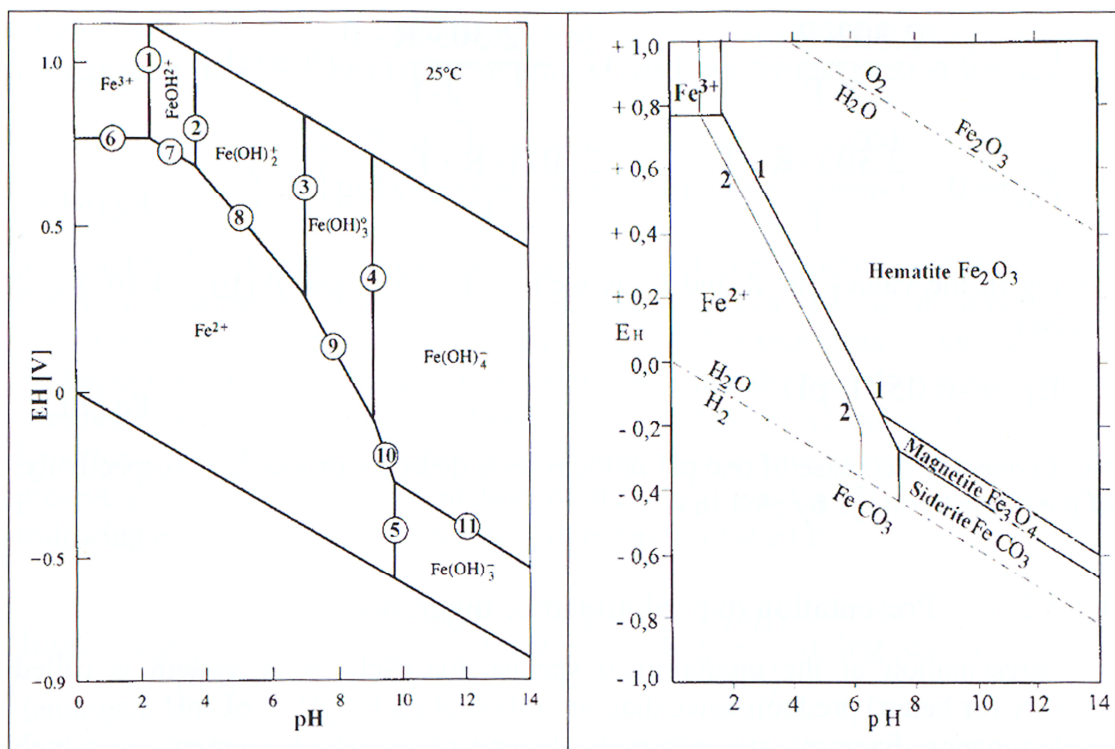


Figura 15. Esquerda: diagrama Eh – pH para o sistema Fe – O₂ – H₂O (a 25°C, os números 1-11 correspondem às equações das reacções descritas no texto para o cálculo dos campos de estabilidade, modificado de Langmuir, 1997). Direita: diagrama Eh – pH para o sistema Fe – O₂ – H₂O – CO₂ (a 25°C, P(CO₂) = 10⁻² atm), para campos onde a actividade total é < 10⁻⁶ (modificado de Garrels e Christ, 1965).

Nº	Pares de reacção	Equação da reacção	-log K = pH
1	Fe ³⁺ /FeOH ²⁺	Fe ³⁺ + H ₂ O = FeOH ²⁺ + H ⁺	2.19
2	FeOH ²⁺ / Fe(OH) ₂ ⁺	FeOH ²⁺ + H ₂ O = Fe(OH) ₂ ⁺ + H ⁺	3.48
3	Fe(OH) ₂ ⁺ / Fe(OH) ₃ ⁰	Fe(OH) ₂ ⁺ + H ₂ O = Fe(OH) ₃ ⁰ + H ⁺	6.89
4	Fe(OH) ₃ ⁰ / Fe(OH) ₄ ⁻	Fe(OH) ₃ ⁰ + H ₂ O = Fe(OH) ₄ ⁻ + H ⁺	9.04
5	Fe ²⁺ / Fe(OH) ₃ ⁻	Fe ²⁺ + 3H ₂ O = Fe(OH) ₃ ⁻ + 3H ⁺	9.08

Ao contrário, conversão de Fe³⁺ em Fe²⁺ (figura15, número 6), é uma reacção redox pura, independente do valor de pH (fronteira horizontal). É calculada a partir da Eq.58:

$$Eh = E^0 - \frac{0.0591}{n} \log \frac{[red]}{[ox]}$$

Para o cálculo da linha de fronteira a actividade de ambas as espécies é igual, isto é, {red} = {ox}. Assim o argumento do logaritmo é 1 e o logaritmo é 0, isto é, $E_h = E_0$.

Nº	Pares de reacção	Eq. da reacção	E_0 (V)	$E_H = E_0$
6	Fe ³⁺ / Fe ²⁺	Fe ³⁺ + e ⁻ = Fe ²⁺	0.110	0.770

As fronteiras que atravessam diagonalmente representam transformações nas espécies que dependem do pH e do Eh. Segundo a Eq.59

$$E_h = E^0 - 2.303 \frac{mRT}{nF} pH - 2.30 \frac{RT}{nF} \log \frac{[red]}{[ox]}$$

o cálculo da linha limite ([ox] = [red]) virá:

$$E_h = E^0 - \frac{0.0591m}{n} pH$$

com m = número de protões utilizados, ou formados na reacção

Nº	Pares de reacção	Equação da reacção	E_0 (V)	Equação para a linha limite
7	FeOH ²⁺ / Fe ²⁺	FeOH ²⁺ + H ⁺ + e ⁻ = Fe ²⁺ + H ₂ O	0.899	0.899-0.0591pH
8	Fe(OH) ₂ ⁺ / Fe ²⁺	Fe(OH) ₂ ⁺ + 2H ⁺ + e ⁻ = Fe ²⁺ + 2H ₂ O	1.105	1.115-0.118pH
9	Fe(OH) ₃ ⁰ / Fe ²⁺	Fe(OH) ₃ ⁰ + 3H ⁺ + e ⁻ = Fe ²⁺ + 3H ₂ O	1.513	1.513-0.177pH
10	Fe(OH) ₄ ⁻ / Fe ²⁺	Fe(OH) ₄ ⁻ + 4H ⁺ + e ⁻ = Fe ²⁺ + 4H ₂ O	2.048	2.048-0.236pH
11	Fe(OH) ₄ ⁻ / Fe(OH) ₃ ⁰	Fe(OH) ₄ ⁻ + H ⁺ + e ⁻ = Fe(OH) ₃ ⁰ + H ₂ O	0.308	0.308-0.0591pH

Os diagramas Eh – pH também podem ser utilizados para caracterizar águas naturais, numa primeira aproximação (figura16). No entanto, os problemas que concernem à precisão e às incertezas das medições de Eh devem ser tomados em consideração (capítulo 1.1.5.2.1).

Os diagramas da pressão parcial, ou de fugacidade, possibilitam outro tipo de apresentação. De forma idêntica à actividade para a concentração, a fugacidade é uma pressão efectiva que descreve a tendência de um gás para a volatilização a partir de uma fase (fugere em Latim = fugir). Sob condições de baixa pressão, a fugacidade iguala a pressão parcial. Nos diagramas de fugacidade a distribuição das espécies é exibida como dependente da pressão parcial de, por exemplo, O₂, CO₂ ou S₂ (figura17). Além disso, há a possibilidade de mostrar a distribuição das espécies em modelos 3-D (figura18).

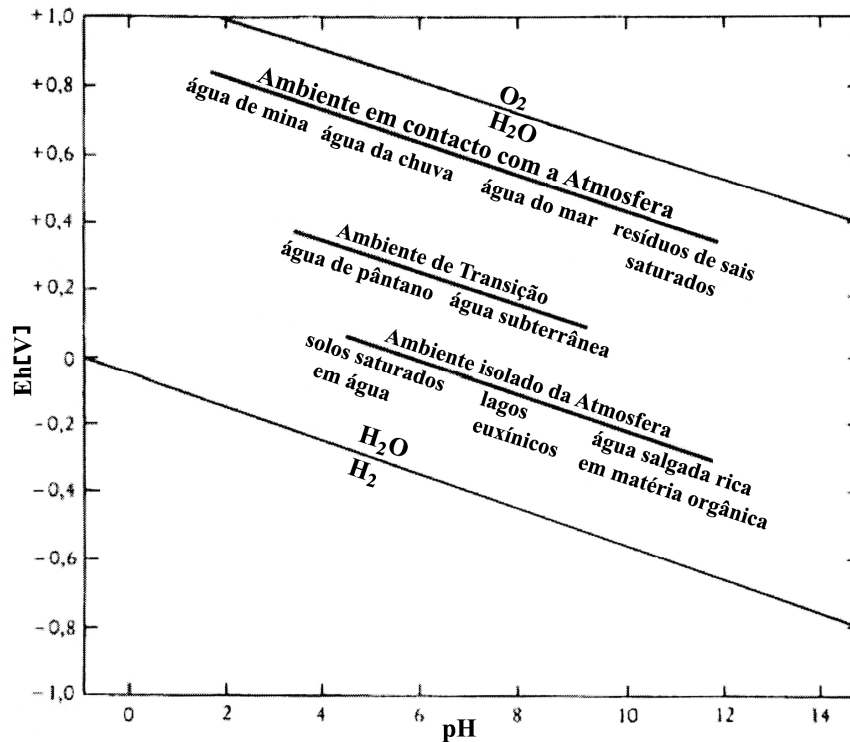


Figura 16. Classificação das águas naturais sob diferentes condições de Eh/ pH (modificado de Wedepohl, 1978)

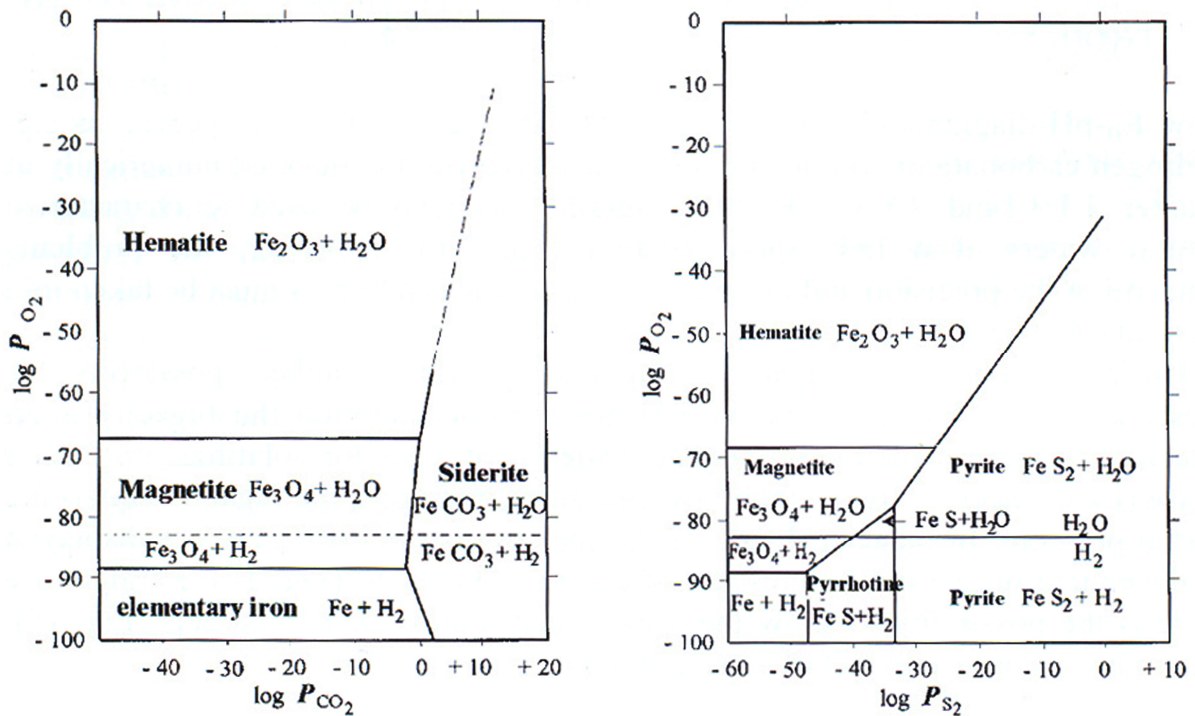


Figura 17. Esquerda: diagrama de fugacidade de alguns compostos de ferro em função de $P(O_2)$ e $P(CO_2)$ a $25^\circ C$ (modificado de Garrels e Christ, 1965), Direita: diagramas de fugacidade de alguns compostos de ferro e sulfuretos em função de $P(O_2)$ e $P(S_2)$ a $25^\circ C$ (modificado de Garrels and Christ, 1965).

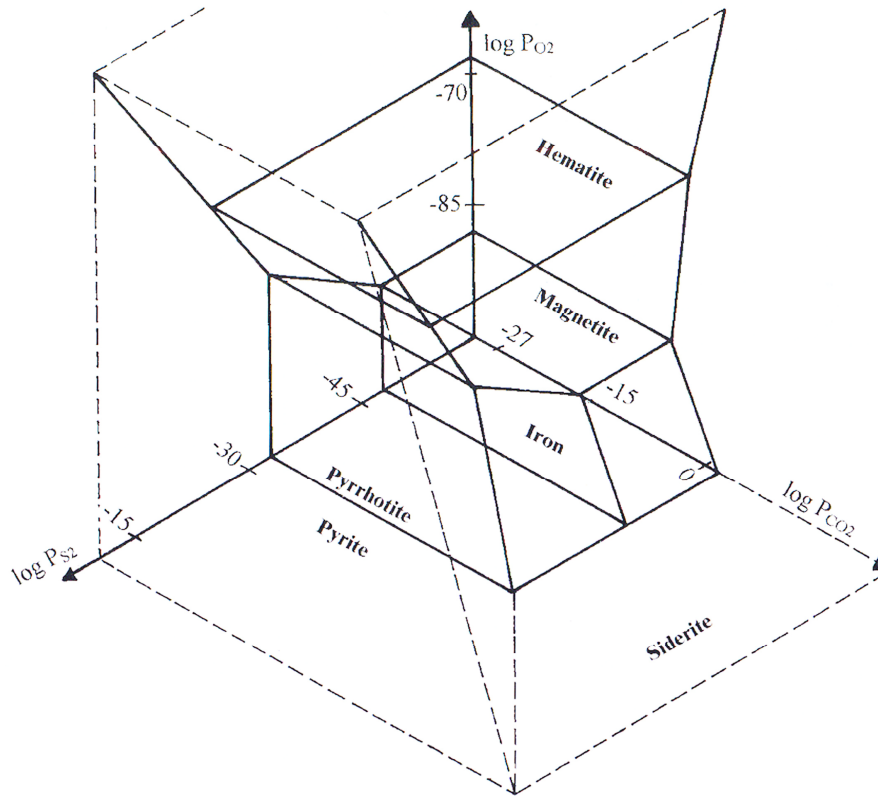


Figura 18. Ilustrações 3-D de um diagrama de fugacidade de alguns compostos de ferro em função de $P(O_2)$ e $P(CO_2)$ e $P(S_2)$ a $25^\circ C$ e uma pressão total de 1 atm ou maior (modificado de Garrels e Christ, 1965).

1.1.5.2.4 Tampões redox

Analogamente aos tampões ácido-base, há também tampões no sistema redox que podem suportar fortes variações do valor do pE.

O equilíbrio redox nas águas subterrâneas pode ser facilmente perturbado (Käss, 1984).

Na figura 19 alguns tampões redox estão representados num diagrama pE/pH juntamente com uma divisão grosseira das águas subterrâneas em 4 classes.

O campo 1 caracteriza a água sub superficial com um curto tempo de residência, oxigénio livre e sem processos de degradação. A maioria das águas subterrâneas, situam-se no campo 2 - sem oxigénio livre, mas também sem redução significativa de sulfatos. As águas subterrâneas com longos tempos de residência, muita matéria orgânica e elevadas concentrações de sulfitos são projectadas no campo 3. O campo 4 contém lama jovem e água de turfa, onde uma degradação rápida da matéria orgânica ocorre sob condições anaeróbicas.

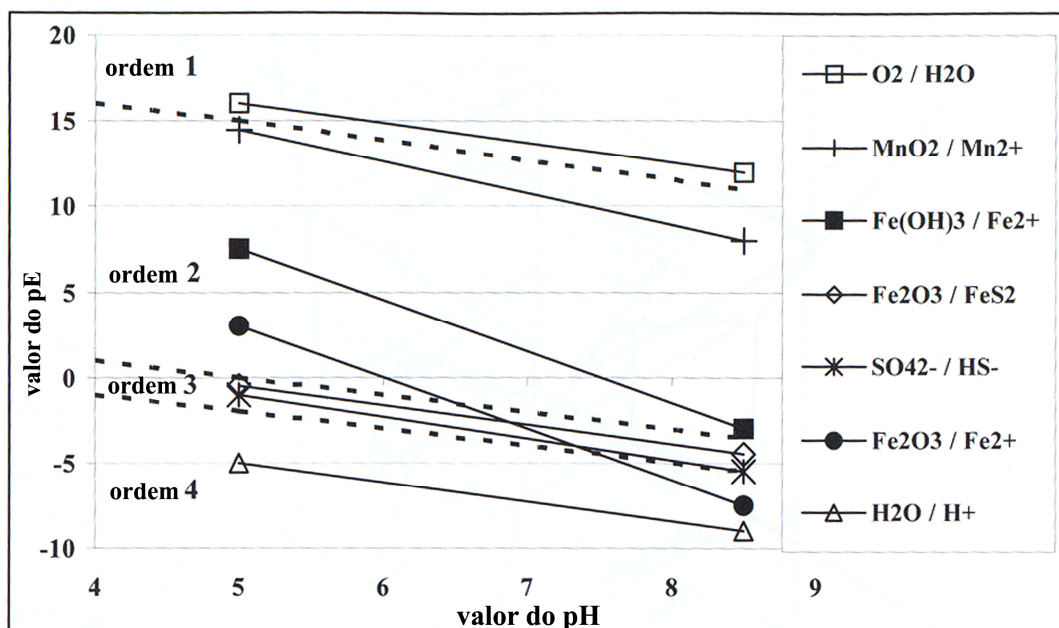


Figura 19. Tampões redox e subdivisão das águas subterrâneas naturais em 4 classes redox dentro do campo de estabilidade da água, as linhas a tracejado indicam os limites das 4 classes redox (segundo Drever, 1997)

1.1.5.2.5 Significado das reacções redox

Os processos de oxidação e redução têm um papel muito importante tanto na zona saturada como na zona não saturada. Na zona não saturada há, geralmente, oxigénio suficiente na fase gasosa para garantir elevados potenciais redox (500 a 800 mV) na água. Apesar disso, condições redutoras ou parcialmente redutoras podem ocorrer em pequenos poros (micro-meios). Nos aquíferos perto da superfície as condições de oxidação prevalecem, assim, potenciais redox baixos nestes aquíferos podem indicar contaminação antropogénica.

Com o aumento da profundidade, mesmo sob condições geogénicas naturais, os teores de oxigénio e consequentemente o potencial redox nas águas subterrâneas diminui. Os microorganismos que usam o oxigénio para o seu metabolismo são a razão para que tal aconteça. Se o oxigénio, dissolvido na água, for consumido, eles podem ganhar oxigénio (energia) a partir da redução do NO₃⁻ a N₂ (via NO₂⁻ e N₂O (g)), Fe³⁺ a Fe²⁺, ou SO₄²⁻ a H₂S (aq). É necessário a ocorrência de carbono ligado organicamente, na água subterrânea ou no aquífero, para haver estas reduções.

A figura 20 mostra algumas reacções redox catalizadas por micróbios dependentes das condições pE/pH.

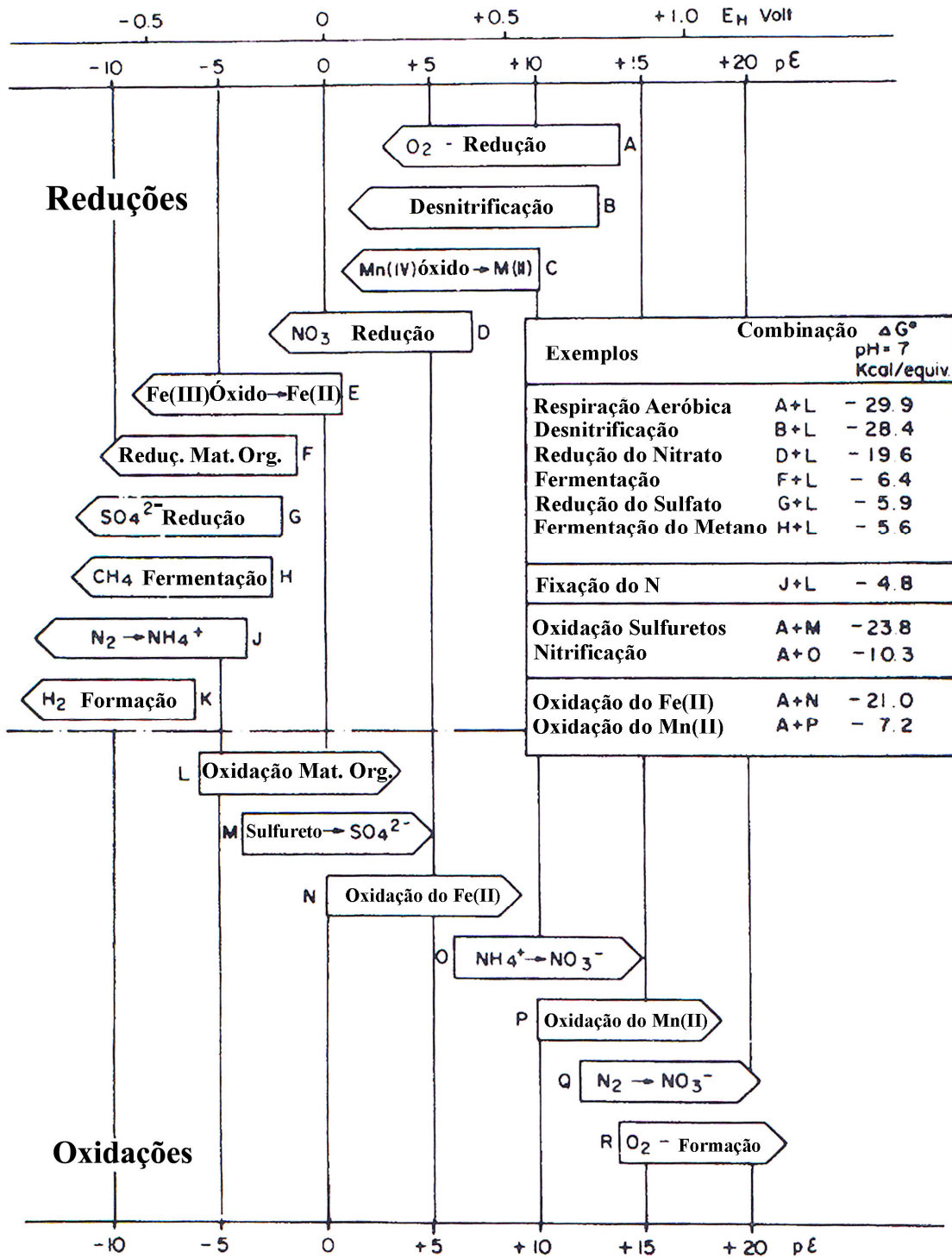


Figura 20. Reações redox catalizadas por micróbios na dependência dos valores de pE/pH (após Stumm e Morgan, 1996)

A figura 21 mostra esquematicamente os processos hidrogeoquímicos mais significativos em sistemas aquosos e na interface água-sólido.

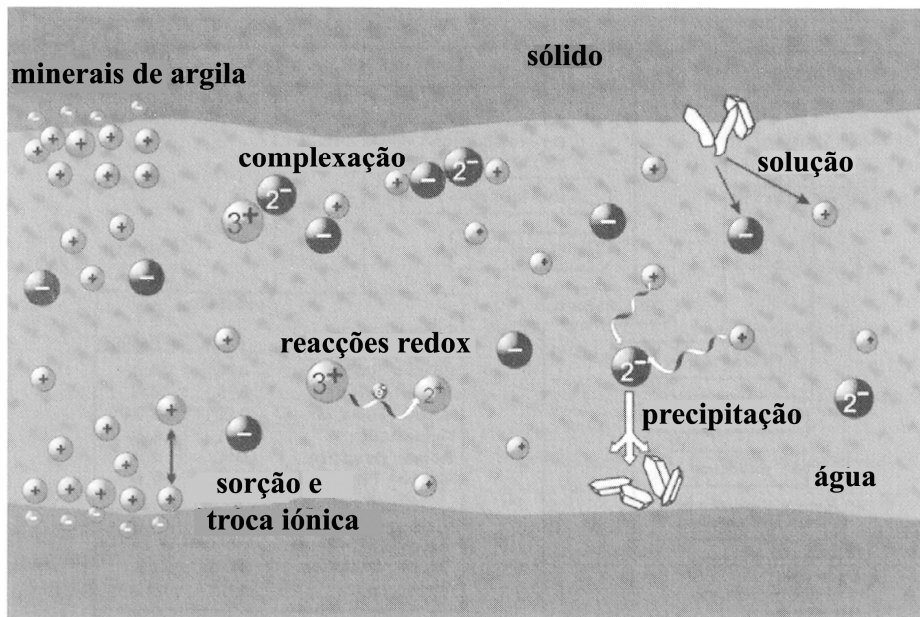


Figura 21. Sinopse dos processos de interacção nos sistemas aquosos

Exercícios de Aplicação

Os exercícios de aplicação apresentados foram retirados do livro “Geochemistry, groundwater and pollution” de Appelo e Postma (2005).

Exercício 1: Adição de gesso a uma água subterrânea rica em flúor

Uma amostra de água subterrânea contém 10 ppm de Ca^{2+} e 5.5 ppm de F^- .

Esta água estará saturada relativamente à Fluorite, e se não estiver, qual a quantidade de gesso que deve ser adicionada de modo a atingir a saturação da Fluorite?

Resolução:

A equação de dissolução da fluorite (CaF_2) pode ser escrita do seguinte modo:



No equilíbrio a concentração das espécies aquosas obedece ao produto de solubilidade:

$$K_{\text{fluorite}} = [\text{Ca}^{2+}] [\text{F}^-]^2 = 10^{-10.57} \text{ a } 25^\circ\text{C} \quad \text{Eq.A.2}$$

Reescrevendo na forma logarítmica vem:

$$\log K_{\text{fluorite}} = \log [\text{Ca}^{2+}] + 2 \log [\text{F}^-] = -10.57 \quad \text{Eq.A.3}$$

Primeiro recalcula-se ppm para concentrações molal:

$\text{mmol/L} = (\text{mg/L}) / \text{peso equivalente do ião}$
$[\text{Ca}^{2+}] = (10 \times 10^{-3}) / 40.078 = 0.00025 \text{ mol/L}$
$[\text{F}^-] = (5.5 \times 10^{-3}) / 18.998 = 0.00029 \text{ mol/L}$

$$\log K_{\text{fluorite}} = \log [0.00025] + 2 \log [0.00029]$$

$$K_{\text{fluorite}} = [10^{-3.60}] [10^{-3.54}]^2 = 10^{-10.68}$$

Uma resposta rápida é obtida projectando estes valores directamente na figura A1 o que dá origem ao ponto A (figura A1)

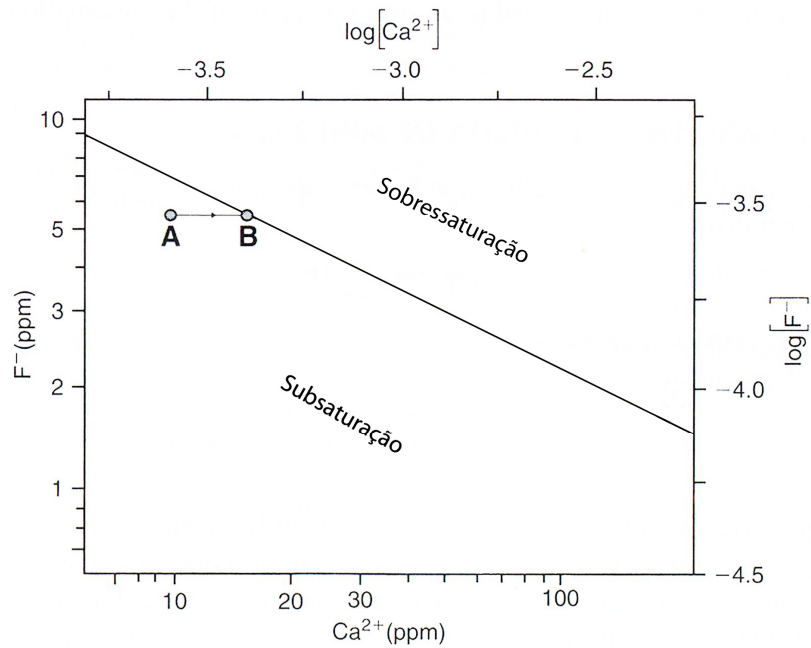


Figura A.1 – A evolução na química da água após adição de gesso a uma água, é descrita pela trajectória A, B. A linha representa a estabilidade do gesso.

O valor obtido é ligeiramente inferior ao produto de solubilidade obtido para a Fluorite, que é dado pela equação seguinte:

$$\log K_{\text{fluorite}} = \log [\text{Ca}^{2+}] + 2\log [\text{F}^-] = -10.57 \quad \text{EqA.1}$$

e a amostra está subsaturada para Fluorite.

Quando se adiciona gesso ($\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$), a composição da água mudará do ponto A (Figura A.1) paralelamente ao eixo do Cálcio até encontrar a linha de saturação da Fluorite no ponto B.

A partir do produto de solubilidade da Fluorite (EqA.2) determina-se que:

$$[\text{Ca}^{2+}]_{\text{B}} = K_{\text{fluorite}} / [\text{F}^-]^2 = [10^{-10.57}] / [10^{-3.54}]^2 = 10^{-3.49}$$

assim para atingir o equilíbrio com a Fluorite, a quantidade de Gesso a ser adicionada é igual a:

$$[\text{Ca}^{2+}]_{\text{B}} - [\text{Ca}^{2+}]_{\text{A}} = 10^{-3.49} - 10^{-3.60} = 0.072 \text{ mmol/L}$$

Exercício 2: Cálculo da força iónica e do coeficiente de actividade iónica

Calcular a solubilidade de fluorite numa solução com 10 mmol NaCl/L.

Resposta:

Primeiro calcular a força iónica utilizando a Eq.12:

$$I = 0.5 \sum m_i z_i^2$$

$$I = \frac{1}{2} [c_{\text{Na}^+} (1)^2 + c_{\text{Cl}^-} (-1)^2 + c_{\text{Ca}^{2+}} (2)^2 + c_{\text{F}^-} (-1)^2]$$

$$I = \frac{1}{2} [0.01+0.01]$$

Espera-se que apenas pequenas quantidades de fluorite dissolvam e por isso despreza-se $c_{\text{Ca}^{2+}}$ e c_{F^-} na equação. Então $I = 0.01$

Agora calcular o coeficiente de actividade para o cálcio usando a Equação de Davies (Eq16)

$$\log(f_i) = -Az_i^2 \left(\frac{\sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} - 0.3I \right)$$

$$\log(f_{\text{Ca}^{2+}}) = -0.5085(2)^2 \left(\frac{\sqrt{0.01}}{1 + \sqrt{0.01}} - 0.3 \times 0.01 \right) = -0.179$$

então o $f_{\text{Ca}^{2+}} = 0.66$

da mesma forma, para o flúor:

$$\log(f_{\text{F}^-}) = -0.5085(-1)^2 \left(\frac{\sqrt{0.01}}{1 + \sqrt{0.01}} - 0.3 \times 0.01 \right) = -0.0447$$

o que dá $f_{\text{F}^-} = 0.90$

Repare que o coeficiente de actividade do ião monovalente, F^- , é muito maior do que o do ião divalente, Ca^{2+} .

O produto de solubilidade da fluorite é dado pela Eq.A.2:

$$K_{\text{fluorite}} = [\text{Ca}^{2+}] [\text{F}^-]^2 = 10^{-10.57} \text{ a } 25^\circ\text{C} \quad \text{Eq.A.2}$$

Substituindo a Eq.10 ($a_i = f_i c_i$) na Eq.A.2 vem:

$$f_{\text{Ca}^{2+}} c_{\text{Ca}^{2+}} f_{\text{F}^-}^2 c_{\text{F}^-}^2 = K_{\text{fluorite}}$$

rearranjando

$$c_{\text{Ca}^{2+}} c_{\text{F}^-}^2 = \frac{1}{(f_{\text{Ca}^{2+}})(f_{\text{F}^-}^2)} K_{\text{fluorite}}$$

e substituindo os coeficientes de actividade vem:

$$c_{\text{Ca}^{2+}} c_{\text{F}^-}^2 = \frac{1}{(0.66)(0.90)^2} K_{\text{fluorite}} = 1.87 K_{\text{fluorite}}$$

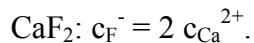
Em água destilada as concentrações de cálcio e de flúor em equilíbrio com a fluorite são tão baixas que a força iónica (I) se aproxima de zero e os coeficientes de actividade aproximam-se da unidade.

Contudo numa solução com 10 mmol NaCl/L os cálculos demonstram que a solubilidade da fluorite aumenta quase para o dobro.

Nestes cálculos, a contribuição das concentrações do Ca^{2+} e F^- para a força iónica são negligenciáveis; a sua inclusão resultará num aumento (muito) ligeiro da solubilidade da fluorite.

Exercício 3: 3.1. Cálculo das concentrações de Ca^{2+} e F^- em 10 mmol NaCl/L

Pista: use o balanço de massas dos solutos que resultam da dissolução da fluorite



Resposta:

$$(0.5 c_{\text{F}^-})(c_{\text{F}^-})^2 = 1.87 \times 10^{-10.57} \text{ resulta em } c_{\text{F}^-} = 0.465 \text{ mmol/L, } m_{\text{Ca}^{2+}} = 0.233 \text{ mmol/L}$$

3.2. Cálculo da contribuição do Ca^{2+} e F^- para a força iónica, numa solução de 0.01 M NaCl

Resposta:

$$I = \frac{1}{2} [c_{\text{Na}^+} (1)^2 + c_{\text{Cl}^-} (-1)^2 + c_{\text{Ca}^{2+}} (2)^2 + c_{\text{F}^-} (-1)^2] = 0.0107$$

3.3. Cálculo dos coeficientes de actividade (f) correctos e as concentrações corrigidas de Ca^{2+} e F^-

Resposta:

$$f_{\text{Ca}^{2+}} = 0.65 ; f_{\text{F}^-} = 0.90 ; c_{\text{F}^-} = 0.467 \text{ mmol/L; } c_{\text{Ca}^{2+}} = 0.233 \text{ mmol/L}$$

3.4. Qual o aumento da solubilidade numa solução 0.1 M NaCl

Resposta:

$$\log(f_{\text{Ca}^{2+}}) = -0.5085 \times (2)^2 \left(\frac{\sqrt{0.107}}{1 + \sqrt{0.107}} - 0.3 \times 0.107 \right) = -0.4361$$

$$\text{então o } f_{\text{Ca}^{2+}} = 0.366$$

da mesma forma, para o flúor:

$$\log(f_{\text{F}^-}) = -0.5085 \times (-1)^2 \left(\frac{\sqrt{0.107}}{1 + \sqrt{0.107}} - 0.3 \times 0.107 \right) = -0.1090$$

$$\text{o que dá } f_{\text{F}^-} = 0.778$$

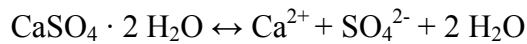
e substituindo os coeficientes de actividade vem:

$$c_{\text{Ca}^{2+}} c_{\text{F}^-}^2 = \frac{1}{(0.366)(0.778)^2} K_{\text{fluorite}} = 4.5 K_{\text{fluorite}}$$

A solubilidade da fluorite aumentou cerca de 4 vezes.

Exercício 4: Cálculo da solubilidade do gesso

A solubilidade do gesso na água, considerando correcções tanto da actividade como da presença de complexos aquosos, pode ser calculada da seguinte forma. Para o equilíbrio entre o gesso e a água escreve-se:



e o produto de solubilidade é:

$$K = \frac{[\text{Ca}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}][\text{H}_2\text{O}]^2}{[\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]} = 10^{-4.6}$$

já que a actividade de um sólido puro, como o gesso, é unitária e também em soluções electrolíticas diluídas (H_2O) = 1, isto simplifica o produto de solubilidade:

$$K_{\text{gesso}} = [\text{Ca}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}] = 10^{-4.60} \quad \text{a } 25^\circ\text{C}$$

substituindo a concentração molal por actividades:

$$K_{\text{gesso}} = (f_{\text{Ca}^{2+}} c_{\text{Ca}^{2+}})(f_{\text{SO}_4^{2-}} c_{\text{SO}_4^{2-}}) = 10^{-4.60}$$

Como durante a dissolução do gesso são libertadas iguais quantidades de Ca^{2+} e SO_4^{2-} , $c_{\text{Ca}^{2+}} = c_{\text{SO}_4^{2-}}$ e de acordo com a equação de Davies

$$\log(f_i) = -Az_i^2 \left(\frac{\sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} - 0.3I \right)$$

também o $f_{\text{Ca}^{2+}} = f_{\text{SO}_4^{2-}}$, desta forma a solubilidade do gesso é simplificada para

$$(c_{\text{Ca}^{2+}})^2 = 10^{-4.60} / (f_{\text{Ca}^{2+}})^2$$

ou

$$c_{\text{Ca}^{2+}} = (5.01 \times 10^{-3}) / f_{\text{Ca}^{2+}}$$

$f_{\text{Ca}^{2+}}$ pode ser estimado com a equação de Davies (Eq16) e com a força iónica, I:

$$I = \frac{1}{2} \sum c_i z_i^2 = \frac{1}{2} (c_{\text{Ca}^{2+}} \times 4 + c_{\text{SO}_4^{2-}} \times 4) = 4c_{\text{Ca}^{2+}}$$

O problema é que o $c_{Ca^{2+}}$ depende do $f_{Ca^{2+}}$, que por sua vez depende de I e novamente do $c_{Ca^{2+}}$. Este problema pode ser resolvido com um procedimento iterativo. Numa primeira aproximação considera-se $f_{Ca^{2+}} = 1$, o que permite uma primeira estimativa de I. Na tabela seguinte apresentam-se os cálculos iterativos:

	concentração	força iónica	Coef. de actividade
Iteração	$c_{Ca^{2+}}$	I	$f_{Ca^{2+}}$
0			1
1	$\rightarrow 5.01 \times 10^{-3}$	$\rightarrow 0.0201$	$\rightarrow 0.58$
2	$\rightarrow 8.71 \times 10^{-3}$	$\rightarrow 0.0348$	$\rightarrow 0.50$
3	$\rightarrow 9.97 \times 10^{-3}$	$\rightarrow 0.0399$	$\rightarrow 0.49$
4	$\rightarrow 10.3 \times 10^{-3}$	$\rightarrow 0.0413$	$\rightarrow 0.48$
5	$\rightarrow 10.4 \times 10^{-3}$	$\rightarrow 0.0417$	$\rightarrow 0.48$
6	$\rightarrow 10.4 \times 10^{-3}$		

Repare que a aplicação das correcções de actividade duplicou os valores da solubilidade do gesso calculados. Contudo, também é sabido que complexos aquosos como $CaSO_4^0$, são importantes. A constante de estabilidade deste complexo:

$$K = \frac{[CaSO_4^0]}{[Ca^{2+}][SO_4^{2-}]} = 10^{2.5}$$

pode ser reescrita como:

$$[CaSO_4^0] = 10^{2.5} \times [Ca^{2+}][SO_4^{2-}]$$

a substituição do produto de solubilidade do gesso dá

$$[CaSO_4^0] = 10^{2.5} \times 10^{-4.60} = 10^{-2.10} = 7.94 \times 10^{-3}$$

O coeficiente de actividade das espécies sem carga é próximo da unidade, verificando-se o mesmo para a concentração molal do complexo. Assim a solubilidade total do gesso é:

$$10.4 \times 10^{-3} + 7.94 \times 10^{-3} = 18.3 \times 10^{-3} \text{ mol/L.}$$

Repare que 40 % da solubilidade é atribuída ao complexo $CaSO_4^0$, enquanto 30 % são devidos às correcções da actividade. Estes resultados são facilmente transcritos em gramas de gesso dissolvido por litro pela multiplicação com o peso molecular do gesso (172.1). O produto de solubilidade por si só prediz que $(5.01 \times 10^{-3}) (172.1) = 0.86\text{g}$ de gesso podem dissolver-se por cada litro de água, enquanto que incluindo complexos e correcções de actividade leva a uma solubilidade de $(18.3 \times 10^{-3}) (172.1) = 3.15 \text{ g/L}$.

Exercício 5: Cálculo dos produtos de solubilidade a partir dos valores da energia livre de Gibbs

Calcular o produto de solubilidade da calcite a partir dos valores da energia livre de Gibbs de formação padrão (25°C), de acordo com Wagman et al., 1982:

$$\Delta G^0_{fCaCO_3} = -1128.8 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta G^0_{fCa^{2+}} = -553.6 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta G^0_{fCO_3^{2-}} = -527.8 \text{ kJ/mol}$$

Resposta:

Para a reacção $CaCO_3 = Ca^{2+} + CO_3^{2-}$ obtemos:

$$\Delta G^0_r = \Delta G^0_{fCa^{2+}} + \Delta G^0_{fCO_3^{2-}} - \Delta G^0_{fCaCO_3}$$

$$\Delta G^0_r = -553.6 - 527.8 + 1128.8 = 47.4 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta G^0_r = -RT \ln K$$

$$47.4 = -8.314 \times 10^{-3} \times 298.15 \times 2.303 \log K = -5.708 \log K$$

$$\log K = 47.4 / -5.708 = -8.30$$

Exercício 6: Dependência do produto de solubilidade com a variação da temperatura

Calcular o produto de solubilidade da calcite a 10°C a partir das seguintes entalpias de formação, de acordo com Wagman et al., 1982:

$$\Delta H^0_{fCaCO_3} = -1206.9 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta H^0_{fCa^{2+}} = -542.8 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta H^0_{fCO_3^{2-}} = -677.1 \text{ kJ/mol}$$

Resposta:

Para a reacção $CaCO_3 = Ca^{2+} + CO_3^{2-}$ podemos escrever:

$$\Delta H^0_r = -542.8 + (-677.1) - (-1206.9) = -13.0 \text{ kJ/mol}$$

o que significa que a reacção é exotérmica: o sistema aquece quando a calcite se dissolve.

A diferença no log K entre 25°C e 10°C, de acordo com a equação:

$$\log K_{T_1} - \log K_{T_2} = \frac{-\Delta H^0_r}{2.303R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

é:

$$\log K_{25} - \log K_{10} = \frac{-\Delta H^0_r}{2.303R} \left(\frac{1}{298.15} - \frac{1}{281.15} \right)$$

Nota: conversão de graus centígrados em graus Kelvin $K = ^\circ C + 273,15$

$$\log K_{25} - \log K_{10} = \frac{-13.0}{2.303 \times 8.314 \cdot 10^{-3}} \left(\frac{1}{298.15} - \frac{1}{281.15} \right) = -0.12$$

No exercício 4 foi calculado o $\log K_{\text{calcite}}$ a 25°C que é -8.30, por isso a 10°C $K_{\text{calcite}} = -8.30 + 0.12 = -8.18$

Concluiu-se que para uma reacção exotérmica a solubilidade aumenta com a diminuição da temperatura e vice-versa para uma reacção endotérmica.

Exercício 7: Calcular a especiação redox com a equação de Nernst

Uma amostra de água contém $[Fe^{2+}] = 10^{-4.95}$ e $[Fe^{3+}] = 10^{-2.29}$ com $pH = 3.5$ a $25^\circ C$. Qual será a $[Mn^{2+}]$ nesta amostra de água se ela estiver em equilíbrio com um sedimento contendo MnO_2 ?

Resposta:

Potenciais padrão das reacções a $25^\circ C$, 1atm.:

Reacção	E^0 , Volt
$Fe^{2+} \leftrightarrow Fe^{3+} + e^-$	+0.77
$Mn^{2+} + 2H_2O \leftrightarrow MnO_2 + 4H^+ + 2e^-$	+1.23

Primeiro reescrever a equação de Nernst (Eq.53)

$$Eh = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[ox]}{[red]}$$

$$Eh = E^0 + \frac{R \cdot T}{1 \cdot F} \ln \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]}$$

$$Eh = 0.77 + 0.059(\log[Fe^{3+}] - \log[Fe^{2+}])$$

Substituindo as actividades do ferro, vem:

$$Eh = 0.77 + 0.059(-2.29 - (-4.95)) = 0.927 \text{ V}$$

em seguida reescreve-se a equação

$$Eh = E^0 + \frac{R \cdot T}{2 \cdot F} \ln \frac{[H^+]^4}{[Mn^{2+}]}$$

$$Eh = 1.23 + 0.03(4 \log[H^+] - \log[Mn^{2+}])$$

$$Eh = 1.23 + 0.03(-4pH - \log[Mn^{2+}])$$

$$Eh = 1.23 - 0.12pH - 0.03 \log[Mn^{2+}]$$

$$\log[Mn^{2+}] = \frac{1.23 - 0.12pH - Eh}{0.03}$$

Substituindo o pH dado e o Eh calculado a partir do par $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$:

$$\log[\text{Mn}^{2+}] = 33.33(1.23 - 0.42 - 0.927) = -3.90$$

$$[\text{Mn}^{2+}] = 10^{-3.90}$$

Assim, para qualquer razão $[\text{Fe}^{3+}]/[\text{Fe}^{2+}]$ mais baixa, ou menor valor de pH, a $[\text{Mn}^{2+}]$ aumentará e vice versa.

O exemplo ilustra que uma vez que o Eh seja determinado para um par redox, a distribuição de todos os outros pares redox é fixa.

Referências

- Alloway, Ayres (1996). *Schadstoffe in der Umwelt*. Spektrum Akademischer Verlag; Heidelberg.
- Appelo, C.A.J. e Postma, D. (2005). *Geochemistry, groundwater and pollution*. 2nd Edition, Balkema, 649 pp.
- Bernhardt, H. ; Berth, P.; Blomeyer, K.F.; Eberle, S. H.; Ernest, W. ; Förstner, U.; Hamm, A.; Janike, W.; Kandler, J.; Kanowski, S.; Kleiser, H.H.; Koppe, P.; Pogenorth, H.J.; Reichert, J.K. e Stehfest, H. (1984). *NTA – Studie über die aquatische Verträglichkeit von Nitrilotriacetat (NTA)*. Verlag Hans Richarz, Sankt Augustin.
- Bohn, H.L.; McNeak, B.L. e O'Connor G.A. (1979). *Soil chemistry*. Wiley Interscience, New York
- Bunzl, K., Schmidt, W. e Sansoni, B. (1976). Kinetics of ion exchange in soil organic matter. IV Adsorption and desorption of Pb^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} and Ca^{2+} by peat. *Jour. Soil Sci.*, 17: 32-41, Oxford.
- Davies, C.W. (1938). The extent of dissociation of salts in water. VIII An equation for the mean ionic activity coefficient of an electrolyte in water, and a revision of the dissociation constant of some sulfates. *Jour.Chem.Soc.*, pp.2093-2098.
- Davies, C.W. (1962). *Ion association*. Butterwoths, London, pp.190.
- Davis J. e Kent D.B. (1990). Surface complexation modeling in aqueous geochemistry. In: Hochella, M.F. and White, A.F. (eds), *Mineral-water interface geochemistry*. Washington D C., Mineralogical society of America, *Reviews in Mineralogy v.23*, chapt.5., pp.177-260.
- Debye, P. e Hückel, E. (1923). Zur theorie der electrolyte. *Phys. Z.*, 24: pp.185-206.
- Drever, J.I. (1997). *The geochemistry of natural waters. Surface and groundwater environments*, 3rd edition. Prentice Hall, New Jersey
- Emsley, J. (1992). *The elements*, 2nd edition, Oxford University Press; New York
- Faure, G. (1991). *Inorganic chemistry – a comprehensive textbook for geology students*. Macmillan Publishing Company New York. Collier Macmillan Canada Toronto- Maxwell Macmillan International New York – Oxford – Sydney.

- Gaines, G.L. e Thomas, H.C. (1953). Adsorption studies on clay minerals. II A formulation of the thermodynamics of exchange adsorption. *Jour. Chem. Phys.*, 21, pp.714-718.
- Gapon, E.N. (1933). Theory of exchange adsorption [russisch]. *Jour. Gen. Chem. (URSS)*, 3, pp.667-669.
- Garrels, R.M. e Christ, C.L. (1965). *Solutions, Minerals and Equilibria*. Jones and Barlett Publishers, Boston [Neuaufgabe:1990].
- Gildseth, W.; Habenschuss, A. e Spedding, F.H. (1972). Precision measurements of densities and thermal dilation of water between 5 deg and 80 deg. *Jour. Chem. Eng. Data*, 17(4): pp.402-409.
- Gueddari, M.; Mannin, C.; Perret, D.; Fritz, B. e Tardy, Y. (1983). Geochemistry of brines of the Chottel Jerid in southern Tunisia. Application of Pitzer's equations. *Chem. Geol.*, 39, pp.165-178.
- Güntelberg, E. (1926). Untersuchungen über Ioneninteraktion. *Z. Phys. Chem.* 123, pp.199-247.
- Harvie, C.E. e Weare, J.H. (1980). The prediction of mineral solubilities in natural waters. The Na-K-Mg-Ca-Cl-SO₄-H₂O system from zero to high concentrations at 25°C. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 44, pp.981-997.
- Hem, J.D. (1985). Study and interpretation of the chemical characteristics of natural waters. *US Geol. Surv. Water Supply Paper 2254*. 3rd ed.
- Käss, W. (1984). Redoxmessungen im grundwasser (II). *Dt. Gewässerkdl. Mitt.* 28: pp.25-27
- Kharaka, Y.K.; Gunter, W.D.; Aggarwal, P.K.; Perkins, E.K. e Debraal, J.D. (1988). SOLMINEQ88-A computer program for geochemical modelling of water rock interactions. *Water resources Investigations Reports 88-4227*, 420S.
- Langmuir, D. (1997). *Aqueous environmental geochemistry*. Prentice Hall, New Jersey
- Merkel, B e Planer-Friedrich, B. (2002). *Groundwater geochemistry. A practical guide to modeling of natural and contaminated aquatic systems*. Ed. Nordstrom, D.K. Springer, 200 pp.
- Merkel, B. e Sperling, B. (1996). *Hydrogeochemische Stoffsysteme, Teil I*. DVWK- Schriften Bd. 110; Kommissionsvertrieb Wirtschafts. Und Verlagsgesellschaft Gas und Wasser mbH, Bonn.

- Merkel, B. e Sperling, B. (1998). Hydrogeochemische Stoffsysteme, Teil II. DVWK- Schriften Bd. 117; Kommissionsvertrieb Wirtschafts. Und Verlagsgesellschaft Gas und Wasser mbH, Bonn.
- Nordstrom, D.K.; Plummer, L.N.; Langmuir, D.; Busenberg, E.; May, H.M.; Jones, B.F. e Parkhurst, D.L. (1990). Revised chemical equilibrium data for major water mineral reactions and their limitations. In: Melchior, D.C. and Basset, R.L. (eds) chemical modeling of aqueous systems II. Columbus, OH, Am. Chem. Soc., pp. 398-413.
- Nordstrom, D.K. e Munõz, J.L. (1994). Geochemical thermodynamics 2nd edition, Blackwell Scientific Publications
- Parkhurst, D.L. ; Plummer, L.N. e Thorstenson, D.C. (1980). PHREEQE – A computer program for geochemical calculations. Rev. US Geol. Survey Water Resources Inv. Rept.80-96.
- Pitzer, K.S. (1973). Thermodynamics of electrolytes. I Theoretical basis and general equations. Jour. of Phys. Chem., 77, pp. 268-277.
- Pitzer, K.S. (1981). Chemistry and geochemistry of solutions at high T and P. In: Rickard & Wickmann, 295. V 13-14.
- Pitzer, K.S. (ed) (1991). Activity coefficients in electrolyte solutions. 2nd edition, CRC Press, Boca Raton, pp. 542.
- Rösler, H.J. e Lange, H. (1975). Geochemische Tabellen. VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie: 674 [Neuauflagen 1975, 1981].
- Scheffer, F. e Schachtschabel, P.(1982). Lehrbuch der Bodenkunde, 11. Auflage, Enke Verlag, Stuttgart.
- Schnitzer, M. (1986). Binding of humic substances by soil mineral colloids. In: Interactions of soil minerals wiyh organics and microbes. In: Huang, P.M.; Schnitzer, M. 8eds). Soil. Soc. Am. Publ. N°17, Madison, WI.
- Sigg, L. e Stumm, W. (1994). Aquatische Chemie. BG Teubner Verlag, Stuttgart.
- Silvester, K.S. e Pitzer, K.S. (1978). Thermodynamics of electrolytes. X. Enthalpy and the effect of temperature on the activity coefficients. Jour. of Solution Chemistry, 7, pp. 327-337.
- Sparks, D.L. (1986). Soil Physical Chemistry. CRC Press Inc., Boca Raton, FL.

- Stumm, W. e Morgan, J.J. (1996). *Aquatic Chemistry*, 3rd edition. John Wiley & Sons, New York.
- Truesdell, A.H. e Jones, B.F. (1974). WATEQ, a computer program for calculating chemical equilibria of natural waters. *U S Geol. Survey Jour. Research* 2, pp. 233-248.
- Umweltbundesamt (1988/89). *Daten zur Umwelt*. Erich Schmidt Verlag, Berlin.
- Wagman, D.D., Evans, W.H., Parker, V.B., Schumm, R.H., Halow, I., Bailey, S.M., Churney, K.L. e Nuttall, R.L. (1982). The NBS tables of chemical thermodynamic properties: Selected values for inorganic and C1 and C2 organic substances in SI units. *J. Phys. Chem. Ref. Data Suppl.* 2, 392 pp.
- Van Gaans, P.F.M. (1989). A reconstructed, generalized and extended FORTRAN 77 computer code and database format for the WATEQ aqueous chemical model for element speciation and mineral saturation, for the use on personal computers or mainframes. *Computers & Geosciences*, 15, N°6.
- Vanselow, A.P. (1932). Equilibria of the base-exchange reactions of bentonites, permutites, soil colloids and zeolites. *Soil Sci.*33.
- Whitfield, M. (1975). An improved specific interaction model for seawater at 25°C and 1 atmosphere pressure. *Mar. chemical*, 3, pp. 197-205.
- Whitfield, M. (1979). The extension of chemical models for seawater to include trace components at 24 dregrees C and 1 atm Pressure. *Geochimica and cosmochimica Acta*, 39, pp. 1545-1557.
- Wedepohl, K.H. (Hrsg.) (1978). *Handbook of geochemistry*, Vol II/2, Springer, Berlin-Heidelberg-New York

