



REMOÇÃO DE METAIS PESADOS DE EFLUENTES LÍQUIDOS EM ENSAIOS EM COLUNA DE FLUXO VERTICAL E DESCENDENTE COM SOLO RESIDUAL

Flora Silva⁽¹⁾

Doutora em Engenharia Civil. Professora-adjunta, Departamento de Construções Cívicas e Planeamento, Escola Superior de Tecnologia e Gestão do Instituto Politécnico de Bragança, Bragança, Portugal.

António Albuquerque

Doutor em Engenharia Civil. Professor Auxiliar, Departamento de Engenharia Civil e Arquitetura, Faculdade de Engenharia, Universidade da Beira Interior, Covilhã, Portugal.

Paulo Sérgio Scalize

Doutor em Engenharia Civil. Professor Associado, Escola de Engenharia Civil e Ambiental, Universidade Federal de Goiás, Goiânia, Brasil.

Endereço⁽¹⁾: ESTiG - Instituto Politécnico de Bragança, Campus de Santa Apolónia, 5300-253 - Bragança - Portugal - Tel: +351 273 303 000 – e-mail: flora@ipb.pt

RESUMO

A recarga artificial de aquíferos (RAQ) constitui uma forma de aumentar a disponibilidade de água subterrânea, sendo, em muitos casos, uma forma indireta de reutilização para produção de água potável. Em termos de saúde pública, os metais pesados, são um dos grupos de poluentes químicos mais importantes na RAQ com águas residuais tratadas (ART). Por consequência, a prática desta recarga deverá ser rigorosamente controlada e monitorada. Sendo a constituição do meio poroso (solo natural) um dos fatores relevantes para a avaliação da redução de poluentes proporcionada pela infiltração, pretendeu mostrar-se que a componente fina de um solo residual granítico proveniente da região da Beira Interior de Portugal, apresenta capacidade reativa para remover, por mecanismos de sorção (complexação e precipitação na forma de hidróxidos, adsorção e permuta iónica), em ensaios em coluna laboratorial de fluxo vertical e descendente, de modo descontínuo e contínuo, a carga residual de cinco metais pesados (Cr, Cu, Ni, Pb e Zn) comum em ART.

Palavras-chave: Efluentes líquidos, metais pesados, sorção, solo residual.



INTRODUÇÃO

Os efluentes líquidos produzidos nas Estações de Tratamento de Águas Residuais (ETAR) podem ser descarregados em massas de água, desde que cumpram os limites de descarga para vários parâmetros de qualidade definidos na legislação portuguesa (Decreto-lei n.º152/97 de 19 de junho e Decreto-lei n.º236/98 de 1 de agosto). Existe assim, uma carga poluente residual que é permitida introduzir em massas de água naturais, desde que não haja risco de impacto ambiental negativo e significativo para aquele recurso hídrico e problemas de saúde pública. A prática de reutilização de ART, é vista como uma estratégia de conservação da água em regiões onde a escassez de recursos hídricos constitui uma realidade natural e naquelas em que o crescimento demográfico e/ou alterações climáticas antevêm essa escassez (Marecos do Monte e Albuquerque, 2010). Em situações de menor escassez de água, a reutilização é praticada por imperativos de proteção ambiental dos meios receptores, reduzindo a descarga de efluentes de ETAR. Assim, uma das estratégias de gestão integrada dos recursos hídricos passa por dinamizar a utilização deste recurso para usos não potáveis, como sejam a irrigação agrícola, a irrigação paisagística, a indústria, a recarga artificial de aquíferos ou os usos recreativos e ambientais, que representam a grande maioria dos consumos de água e cujos requisitos de qualidade são substancialmente inferiores aos da água para consumo humano.

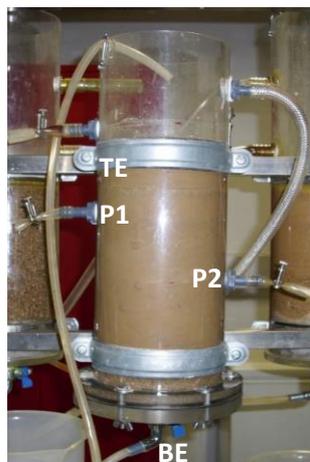
O tratamento complementar das águas residuais por meio do solo (Soil Aquifer Treatment – SAT) tem demonstrado ser uma alternativa técnica e economicamente viável para o polimento de efluentes de tratamento secundário previamente à sua inclusão em aquíferos, como demonstram alguns estudos (Pescod, 1992; Grunheid *et al.*, 2005; Bdour *et al.*, 2009; Essandoh *et al.*, 2011). No entanto, caso o solo não apresente condições favoráveis para a infiltração de ART, as cargas residuais dessas águas (p.e. metais pesados) podem ser uma desvantagem para a qualidade da água subterrânea. As argilas têm propriedades reativas que lhes permitem remover cátions metálicos essencialmente por mecanismos de sorção (p.e. adsorção, permuta iônica e complexação e precipitação), tal como foi comprovado por Fike (2001), Meurer *et al.* (2006), Ramísio (2007), Costa (2011), Chaari *et al.* (2011), Tallat *et al.* (2011), Lukman *et al.* (2013) e Silva (2015). Desta forma, o objetivo deste trabalho foi avaliar a capacidade de remoção de cinco metais pesados (Cr, Cu, Ni, Pb e Zn), em ensaios em coluna laboratorial de fluxo vertical e descendente, de modo descontínuo e contínuo, com a componente fina de um solo residual da Quinta de Gonçalo Martins (Guarda, Portugal), e verificar quais os mecanismos de sorção responsáveis pela remoção desses poluentes.



MATERIAL E MÉTODOS

Na Quinta de Gonçalo Martins (Guarda), na região da Beira Interior de Portugal, num dos locais selecionados para infiltração de ART provenientes da ETAR de Vila Fernando (Guarda) (Silva, 2011), foi coletada uma amostra de solo residual. Para o estudo, extraiu-se do solo a componente inferior a 0,075 mm (fino do solo). Para verificar a importância das propriedades do solo na remoção de metais pesados, determinaram-se algumas propriedades físicas, químicas e mineralógicas. Foram determinados os volumes diferencial e cumulativo do fino do solo em função do tamanho das partículas, bem como a superfície específica, por difração laser, recorrendo ao *Coulter LS200*. A densidade das partículas sólidas, foi determinada pelo método do picnómetro (NP 83:1965) e a porosidade usando os procedimentos descritos em Silva (2015). A mineralogia da fração argilosa (fração < 2 µm), foi determinada por Difração de Raios-X (DRX) utilizando um difractómetro Philips Analytical X-Ray B.V., composto por um controlador PW 3710 mpd/00 e por um gerador de alta tensão PW 1830, P, operando a 40 KV e 30 mA com uma ampola de cobre (radiação Cu K α). A composição química (análise em óxidos), foi determinada com o Espectrômetro de Energia Dispersiva (EDS) que se encontra acoplado ao Microscópio Eletrónico de Varrimento (SEM), Hitachi S-2700, EUA. A capacidade de troca catiônica foi determinada, pelo método do acetato de amônio tamponizado a pH de 7, descrito em Houba *et al.* (1995). Para os ensaios de sorção, foi utilizada uma coluna em acrílico, de fluxo vertical e descendente, de secção circular, com 42 cm de altura por 14 cm de diâmetro (Figura 1).

Figura 1 – Coluna de fino do solo em operação.



Utilizaram-se 3 tomas para amostragem (P1 a 5 cm, P2 a 15 cm e efluente ou base do enchimento (BE) a 25 cm), tendo também sido coletadas amostras no afluente ou topo do



enchimento (TE). Desta forma, o meio de enchimento ocupou uma altura total de 25 cm, sendo constituído por duas camadas distintas: uma superior com 20 cm (fino do solo, massa = 3588,1 g) e uma inferior com 5 cm (areia de rio, massa = 891,4 g). O volume útil necessário para o enchimento ficar submerso foi de aproximadamente $V_u = 1,85$ L (TE-BE). Optou-se por uma altura de 20 cm de solo, porque de acordo com Essandoh *et al.* (2011), a remoção mais significativa de poluentes ocorre nos primeiros 10 cm de solo, tendo essa altura sido duplicada para avaliar a remoção da carga residual numa profundidade maior. A altura da lâmina líquida, para o meio de enchimento ficar todo submerso foi de ± 2 mm, acima do TE. De referir que, a camada inferior de areia foi prevista como meio para a proteção da camada superior de solo, de forma a evitar a saída de partículas finas e perturbação do escoamento junto à saída.

Foram utilizadas soluções concentradas de 1,0 g/L de cromato de potássio (K_2CrO_4), sulfato de cobre ($CuSO_4$), cloreto de níquel ($NiCl_2$), nitrato de chumbo ($Pb(NO_3)_2$) e cloreto de zinco ($ZnCl_2$), para estudar a remoção dos íons metálicos Cr^{3+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Pb^{2+} e Zn^{2+} , respectivamente. A solução de alimentação, incluiu soluções sintéticas dos cinco metais com concentração teórica de 5 mg/L de cada metal. Numa primeira fase, a operação da coluna foi realizada de modo descontínuo, incluindo fases de enchimento com a solução de alimentação, reação durante 3,5 dias (totalizando 35 dias, 10 ciclos), drenagem e recolha de amostras, tal como sugerido por Opoku (2007). Numa segunda fase, a coluna operou em modo contínuo e o sistema de alimentação incluiu um sistema de tubos em Ismaprene de diâmetro variável, válvulas antirretorno e uma bomba peristáltica ISMATEC MCP CA4 (Suíça) para bombear o afluente para a entrada da coluna, com uma vazão de 0,36 L/d e uma carga hidráulica de 2,34 cm/d, valores testados previamente em laboratório e que estão de acordo com os observados por Eliasson (2002), Jellali *et al.* (2009) e Pavelic *et al.* (2011) em materiais de enchimento similares. Para medição do pH e temperatura foi utilizada uma sonda SenTix 41 ligada a um medidor Multi 340i da WTW, Alemanha. A determinação da concentração de metais foi efetuada através de um espectrofotômetro de absorção atômica GBC-906 (Austrália), de acordo com a norma ISO 15586:2003.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

O solo residual tem cerca de 4,94% de argila, percentagem esta importante para evitar a colmatção do solo e assegurar o tratamento da água residual (Kallali *et al.*, 2007). A amostra de fino do solo apresenta uma densidade de 2,65, porosidade de 48% e superfície específica de 0,29 m^2/g . A capacidade de troca catiônica (a pH = 7) é média (11,68 $cmol_c/kg$) (LQARS, 2006), favorecendo mais a permuta do cátion Ca^{2+} , em relação ao Mg^{2+} , K^+ e Na^+ . Contém



essencialmente sílica (60,44%) e alumina (31,76%), representando a caulinite cerca de 60% do material argiloso presente no solo. O complexo argilo-coloidal deste solo apresenta propriedades reativas que lhe permitem remover poluentes por mecanismos de sorção (Silva, 2015).

Nas Tabelas 1 e 2 apresenta-se a variação da concentração de Cr, Cu, Ni, Pb e Zn, em termos médios, nos pontos de coleta de amostras, bem como a variação de pH e temperatura, nos ensaios com alimentação descontínua e contínua, respectivamente.

Tabela 1 – Resultados dos ensaios em coluna com alimentação descontínua de metais pesados.

Parâmetro	TE ¹⁾ (Afluente)	P1 ²⁾	P2 ³⁾	BE ⁴⁾ (Efluente)
pH	6,12 – 6,45	5,92 – 7,14	5,57 – 7,14	6,45 – 7,44
Temperatura (°C)	20,88 ± 1,16	21,05 ± 1,05	21,40 ± 1,21	19,92 ± 1,10
Cr (mg/L)	4,96 ± 0,21	3,75 ± 0,23	3,18 ± 0,19	2,74 ± 0,23
Cu (mg/L)	5,06 ± 0,18	2,24 ± 0,31	1,37 ± 0,26	0,98 ± 0,13
Ni (mg/L)	5,02 ± 0,18	1,06 ± 0,07	0,64 ± 0,10	0,42 ± 0,08
Pb (mg/L)	5,08 ± 0,22	0,12 ± 0,02	0,07 ± 0,02	0,05 ± 0,02
Zn (mg/L)	5,12 ± 0,16	0,20 ± 0,08	0,09 ± 0,05	0,05 ± 0,03

Considerando um nível de confiança de 95%, para os seguintes tamanhos de amostra:

^{1), 2), 3) e 4)} 10 (Cr); 10 (Cu); 10 (Ni); 10 (Pb); 10 (Zn).

Tabela 2 – Resultados dos ensaios em coluna com alimentação contínua de metais pesados.

Parâmetro	TE ¹⁾ (Afluente)	P1 ²⁾	P2 ³⁾	BE ⁴⁾ (Efluente)
pH	6,62 – 7,06	4,72 – 6,32	4,52 – 5,15	5,81 – 6,48
Temperatura (°C)	22,61 ± 0,46	22,77 ± 0,43	22,68 ± 0,50	22,52 ± 0,44
Cr (mg/L)	5,05 ± 0,10	2,63 ± 0,58	2,22 ± 0,49	1,89 ± 0,48
Cu (mg/L)	5,07 ± 0,19	1,63 ± 0,55	1,08 ± 0,47	0,81 ± 0,41
Ni (mg/L)	5,14 ± 0,11	0,71 ± 0,37	0,44 ± 0,22	0,23 ± 0,09
Pb (mg/L)	5,08 ± 0,12	0,07 ± 0,04	0,03 ± 0,02	0,01 ± 0,01
Zn (mg/L)	5,20 ± 0,10	0,005 ± 0,003	0,003 ± 0,002	0,002 ± 0,002

Considerando um nível de confiança de 95%, para os seguintes tamanhos de amostra:

^{1), 2), 3) e 4)} 10 (Cr); 10 (Cu); 10 (Ni); 10 (Pb); 10 (Zn).



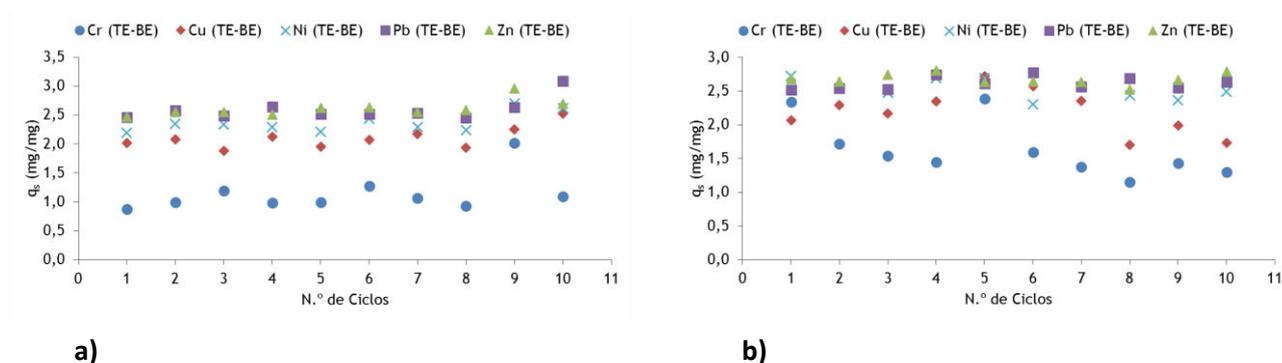
Da análise das Tabelas 1 e 2, na generalidade, verificou-se uma grande oscilação de valores de pH. A temperatura média, nos vários pontos de amostragem, manteve-se praticamente constante ao longo de todos os ciclos. Para o trecho TE-BE (alimentação descontínua) foram observadas, em média, remoções em concentração de 2,22 mg Cr/L, 4,08 mg Cu/L, 4,60 mg Ni/L, 5,03 mg Pb/L e 5,07 mg Zn/L, a que correspondem remoções mássicas de 4,10 mg de Cr, 7,54 mg de Cu, 8,49 mg de Ni, 9,29 mg de Pb e 9,37 mg de Zn e eficiências de remoção de 44,28% de Cr, 80,66% de Cu, 91,54% de Ni, 99,10% de Pb e 99,04% de Zn. Relativamente aos ensaios com alimentação contínua (trecho TE-BE) foram observadas, em média, remoções em concentração de 3,16 mg Cr/L, 4,26 mg Cu/L, 4,91 mg Ni/L, 5,08 mg Pb/L e 5,20 mg Zn/L, a que correspondem remoções mássicas de 5,84 mg de Cr, 7,87 mg de Cu, 9,06 mg de Ni, 9,37 mg de Pb e 9,60 mg de Zn e eficiências de remoção de 62,57% de Cr, 84,15% de Cu, 95,42% de Ni, 99,83% de Pb e 99,96% de Zn.

Nas Figuras 2-a (ensaios em descontínuo) e 2-b (ensaios em contínuo), para o trecho TE-BE, apresentam-se as taxas de sorção (q_s) estimadas através da equação (1), tendo sido considerada a massa de fino do solo de 3588,1 g e um V_u de 1,85 L (TE-BE).

$$q_s = (C_i - C_f) \times V_u / m_s \quad (1)$$

onde, q_s é taxa de sorção (mg/g), C_i é a concentração inicial de soluto em solução (mg/L), C_f é a concentração final de soluto em solução (mg/L), V_u é o volume útil da solução (L) e m_s é a massa de sorvente (g).

Figura 2 – Variação de q_s nos ensaios com Cr, Cu, Ni, Pb e Zn em descontínuo (a) e contínuo (b)





Da análise da Figura 2-a, para os ensaios em descontínuo, observam-se valores de q_s de 1,14 mg Cr/mg, 2,10 mg Cu/mg, 2,37 mg Ni/mg, 2,59 mg Pb/mg e 2,61 mg Zn/mg. Nos ensaios em contínuo (Figura 2-b) são apresentados valores de q_s de 1,63 mg Cr/mg, 2,19 mg Cu/mg, 2,53 mg Ni/mg, 2,61 mg Pb/mg e 2,67 mg Zn/mg. Os valores de q_s , foram muito inferiores aos observadas nos ensaios em batelada (1-10 mg/L de metal; $m = 0,5$ g de fino do solo; 24 h) (Silva, 2015) o que é justificada pela maior exposição da superfície do material aos íons metálicos em solução nos ensaios em batelada. Os valores de pH dos ensaios em coluna, associados a tempos de contato maiores, parecem ter favorecido a remoção dos íons metálicos Cr^{3+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Pb^{2+} e Zn^{2+} por complexação e precipitação na forma de hidróxidos (LeClaire, 1985; Csobán *et al.*, 1998; Fike, 2001; Chaari *et al.*, 2011), embora possa também ter ocorrido adsorção e permuta iônica (com exceção do Cr), dado que o pH baixa para valores abaixo de 6 em alguns ciclos. A menor remoção de Cr em comparação com os outros metais pesados, pode estar relacionada com a competição das várias espécies de metais em solução que, de acordo com Fike (2001), favorece as espécies de menor carga quando há variações na força iônica da solução, e o íon Cr^{3+} é o que apresenta a carga mais elevada. Também porque o pH ideal para a sua adsorção eletrostática e permuta iônica situa-se entre 2 e 4 (Wu *et al.*, 2008).

CONCLUSÃO

A componente fina do solo residual da Quinta de Gonçalo Martins tem propriedades reativas que lhe conferem uma boa capacidade de remoção de metais pesados por mecanismos de sorção, o que lhe permite atuar como uma barreira à contaminação de águas subterrâneas durante a infiltração com águas residuais tratadas. O Zn foi o metal que apresentou maior remoção, seguido do Pb, Ni, Cu e Cr, nos ensaios em fluxo contínuo, e parece ter ocorrido essencialmente por mecanismos de complexação e precipitação na forma de hidróxidos, adsorção e permuta iônica. Assim, a utilização de solos residuais como meio de enchimento de infraestruturas de infiltração, poderá trazer vantagens econômicas, dado tratar-se de uma matéria-prima local.

REFERÊNCIAS

BDOUR, A.; HAMDÍ, M.; TARAWNEH, Z. (2009). Perspectives on sustainable wastewater treatment technologies and reuse options in the urban areas of the Mediterranean region, *Desalination*, v.237, n.(1 e 3), p.162-174.



- CHAARI, I; MEDHIOUB, M; JAMOSSI, F. (2011). Use of clay to remove heavy metals from Jebel Chakir landfill leachate, *Journal of Applied Sciences in Environmental Sanitation*, v.6, n.2, p.143-148.
- COSTA, J. (2011). Caracterização e constituição do solo. 8ª Edição. Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa, Portugal, 527p.
- CSOBÁN, K.; PÁRKÁNYI-BERKA, M.; JOÓ, P.; BEHRA, Ph. (1998). Sorption experiments of Cr (III) onto silica, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v.141, n.3, p.347-364.
- DECRETO-LEI n.º152/97 de 19 de junho, Lisboa: Diário da República n.º139/1997 - I Série A, Ministério do Ambiente.
- DECRETO-LEI n.º236/98 de 1 de agosto, Lisboa: Diário da República n.º176/98 - I Série A, Ministério do Ambiente.
- ELIASSON, J. (2002). Rule Development Committee Issue Research Report-Draft: Hydraulic Loading. Washington State Department of Health, Washington, EUA, 31p.
- ESSANDOH, H.; TIZAOUI, C.; MOHAMED, M.; AMY, G; BRDJANOVIC, D. (2011). Soil aquifer treatment of artificial wastewater under saturated conditions. *Water Research*, v.45, n.14, p.4211-4226.
- FIKE, W. (2001). Sorption of cadmium, copper, lead, and zinc as influenced by pH, ionic strength and selected soil components, Tese de Doutorado, Virgínia Polytechnic Institute and State University, Virgínia, EUA.
- GRUNHEID, S.; AMY, G.; JEKEL, M. (2005). Removal of bulk dissolved organic carbon (DOC) and trace organic compounds by bank filtration and artificial recharge, *Water Research*, v.39, n.14, p.3219-3228.
- HOUBA, V.; VAN DER LEE, J.; NOVOZAMSKY, I. (1995). Soil Analysis Procedures. Department of Soil Science and Plant Nutrition, Wageningen Agricultural University, Wageningen, Holanda.
- ISO 15586 (2003). Water quality. Determination of trace elements using atomic absorption spectrometry with graphite furnace. Norma internacional, International Organization for Standardization, Genebra, Suíça, 7p.
- JELLALI, S.; SEDIRI, T.; KALLALI, H.; ANANE, M; JEDIDI, N. (2009). Analysis of hydraulic conditions and HRT on the basis of experiments and simulations on soil column, *Desalination* v.246, n.(1-3), p.435-443.
- KALLALI, H.; ANANE, M.; JELLALI, S.; TARHOUNI, J. (2007). GIS-Based multi-criteria analysis for potencial wastewater aquifer recharge sites. *Desalination*, v.215, n.(1-3), p.111-119.
- LeCLAIRE, J. (1985). Adsorption of copper and cadmium onto soils: Influence of organic matter, Tese de Doutorado, Riverside: Universidade da Califórnia, EUA.



- LQARS (2006). Manual de fertilização das culturas: INIAP – Laboratório Químico Agrícola Rebelo da Silva, Lisboa, Portugal, 282p.
- LUKMAN, S.; ESSA, M.; MU'AZU, N.; BUKHARI, A. e BASHEER, C. (2013). Adsorption and desorption of heavy metals onto natural clay material: Influence of initial pH. *Journal of Environmental Science and Technology*, v.6, n.1, p.1-15.
- MARECOS DO MONTE, H.; ALBUQUERQUE, A. (2010). Reutilização de águas residuais: Guia Técnico nº 14, ERSAR, Lisboa, Portugal, 339p.
- MEURER, E.; RHEINHEIMER, D.; BISSANI, C. (2006). Fenômenos de sorção em solos. In: MEURER E. (Ed.), *Fundamentos da química do solo*. Porto Alegre, Evangraf, Brasil, p.117-162.
- NORMA PORTUGUESA DEFINITIVA NP 83. (1965). Solos. Determinação da densidade das partículas, IGPAL, Lisboa, Portugal.
- OPOKU, B. (2007). Suitability of different reactive filter media for onsite wastewater. Dissertação de Mestrado, KTH Royal Institute of Technology, Estocolmo, Suécia.
- PAVELIC, P.; DILLON, P.; MUCHA, M.; NAKAI, T.; BARRY, K.; BESTLAND, E. (2011). Laboratory Assessment of Factors Affecting Soil Clogging of Soil Aquifer Treatment Systems. *Water Research* v.45, n.10, p.3153-3163.
- PESCOD, M. (1992). Wastewater treatment and use in agriculture - FAO irrigation and drainage paper 47: Food and Agriculture Organization of the United Nations, Natural Resources Management and Environment Department.
- RAMÍLIO, P. (2007). Retenção de metais pesados de escorrência rodoviárias por filtração reactiva. Tese de Doutoramento, Universidade do Minho, Braga, Portugal.
- SILVA, F. (2011). Estudo do Potencial de Recarga de Aquíferos com Águas Residuais Tratadas utilizando Sistemas de Informação Geográfica. Dissertação de Mestrado, Universidade da Beira Interior, Covilhã, Portugal, 87p.
- SILVA, F. (2015). Avaliação da capacidade reativa de solos residuais destinados à infiltração de águas residuais tratadas. Tese de Doutoramento, Universidade da Beira Interior, Covilhã, Portugal, 490p.
- TALAAT, H.; EL DEFRAWY, N.; ABULNOUR, A.; TAWFIK, A. (2011). Evaluation of heavy metals removal using some Egyptian clays. *Proc. 2nd International Conference on Environmental Science and Technology, IPCBEE*, v.6, p.37-42.
- WU, Y.; ZHANG, S.; GUO, A.; HUANG, H. (2008). Adsorption of chromium(III) on lignin, *Bioresource Technology*, v.99, n.16, p.7709-7715.