



UNIVERSIDADE DA BEIRA INTERIOR  
Engenharia

# Avaliação da capacidade reativa da componente fina dos solos residuais para a remoção de poluentes

**Luís Pedro dos Santos Dias**

Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em  
**Engenharia Civil**  
(ciclo de estudos integrado)

Orientador: Prof. Doutor António João Carvalho de Albuquerque  
Coorientador: Prof. Doutora Isabel Maria da Conceição Fonseca Gonçalves  
Falorca

**Covilhã, junho de 2014**



# Dedicatória

Aos que me apoiaram sempre e ajudaram para a conclusão desta etapa acadêmica dando a possibilidade de cumprir um sonho. Ao meu pai que sempre esteve presente, à minha mãe, irmãos e a minha namorada, sem as quais tudo teria sido muito mais difícil e penoso de realizar.

“A maior recompensa do nosso trabalho  
não é o que nos pagam por ele,  
mas aquilo em que ele nos transforma.”

John Ruskin



# Agradecimentos

Um grande bem-haja a todos os que, de forma direta ou indireta, me acompanharam e colaboraram no desenvolvimento do ciclo de estudos integrados de Engenharia Civil e desta dissertação, citando de seguida alguns nomes.

Ao orientador Professor Doutor António Albuquerque, pelo exemplo que foi para mim desde o início, pela incansável orientação científica, opiniões e sugestões, pela acessibilidade cordialidade e simpatia demonstradas. Boa disposição e esclarecimento de todas as dúvidas, que apesar de todos os seus afazeres, tornaram possível a concretização desta dissertação.

À coorientadora Professora Doutora Isabel Falorca, pela simpatia e boa disposição sempre apresentada na orientação.

À Professora Flora Silva, docente no Departamento de Construções Planeamento da Escola Superior de Tecnologia e Gestão do Instituto Politécnico de Bragança, pela sua colaboração integral na elaboração experimental da dissertação, bem como na interpretação de alguns dados, apoio e disponibilidade.

Aos amigos que fiz tanto no Curso, como na Desertuna, na Residência e na Universidade que muitos deles ficarão para sempre no meu pensamento.

À minha mãe e irmãs, pelas palavras de incentivo, pela confiança, pela paciência e apoio demonstrados ao longo destes anos, principalmente nos momentos mais difíceis da minha vida.

À Marta, agradeço por tudo. Pela mulher, amiga e namorada que é, e que esteve lá sempre quando mais precisei acreditando sempre em mim. Lembrando que quanto mais se trabalha, mais a sorte nos sorri.



# Resumo

Na região da Beira Interior, algumas das origens de água subterrânea não apresentam qualidade mínima para utilização para a maioria dos usos, devido à sua sobre-exploração e contaminação por fontes de poluição difusa. Nos próximos anos, perspectiva-se o aumento da procura de água para consumo humano, atividades agrícolas, industriais, recreativas e turísticas, sendo aconselhado reforçar as reservas deste recurso hídrico subterrâneo, que pode ser feito através da infiltração de águas residuais tratadas (ART) produzidas em estações de tratamento de águas residuais (ETAR) locais. No entanto, é preciso avaliar previamente as condições em que a infiltração pode ser feita e se o solo local tem capacidade para afinar os efluentes tratados, porque apresentam cargas residuais poluentes e de patogénicos que podem contaminar os recursos hídricos subterrâneos.

A caracterização dos solos residuais graníticos da região revelou que são constituídos essencialmente por materiais arenosos e siltosos e uma pequena parte de materiais argilosos e coloides orgânicos, sendo os minerais argilosos essencialmente do grupo das Illites. O complexo argiloso-coloidal deste solo apresenta propriedades reativas que lhe permitem a remoção de poluentes por mecanismos de sorção, bem como superfície adequada para o desenvolvimento de biofilme com capacidade para remover poluentes através de mecanismos de biodegradação.

Realizaram-se vários ensaios experimentais, uns em *batch* com efluentes sintéticos à base de metais pesados (cromo, cobre e zinco) e baixas razões de solo/liquido, para avaliar a remoção de iões metálicos em tempos de contactos curtos (24 h), outros em coluna laboratorial com efluentes sintéticos à base de metais pesados (cromo, cobre e zinco) e de matéria orgânica, azoto e fósforo, para elevadas razões de solo/liquido, alimentação descontínua e contínua, para avaliar a remoção de poluentes em tempos de contacto mais longos (3,5 a 4,4 d). Estes ensaios permitem simular em laboratório a remoção de poluentes presentes em ART em sistemas como leitos filtrantes, bacias de detenção/armazenamento, bacias de infiltração e até em camadas superficiais do solo.

Os resultados mostram que o solo residual estudado pode ser utilizado para a remoção de cromo, cobre, zinco, matéria orgânica, amónio, nitrato e fósforo, para concentrações típicas das presentes em ART de tratamento secundário e alturas de enchimento de 20 cm. O cobre e zinco foram removidos por permuta catiónica com catiões que se libertaram do complexo argiloso-coloidal, tendo a remoção sido rápida e total para valores de pH entre 4,6 e 5,7, tempos de contacto de 15 minutos e baixas razões solo/liquido. Para pH entre 5,8 e 6,3, tempos de contacto entre 3,5 d e 4,4 d e elevadas razões solo/liquido, o cromo, cobre e zinco foram removidos consideravelmente e por complexação/precipitação na forma de

hidróxidos. O modelo de pseudo-primeira ordem explica adequadamente a cinética de sorção para os 3 metais. Quando o estado de equilíbrio da sorção é atingido, a remoção de crómio e cobre pode ser explicada pela isotérmica de Freundlich, enquanto a remoção de zinco é explicada pela isotérmica de Langmuir.

A matéria orgânica, amónio, nitrato e fosfato foram removidos muito significativamente, tendo ocorrido por mecanismos de biodegradação para a matéria orgânica e formas de azoto (nomeadamente remoção carbonácea, nitrificação e desnitrificação) e por mecanismos de sorção para o fosfato (nomeadamente biosorção e complexação/precipitação).

A utilização de solos residuais para afinação de ART em infraestruturas de detenção, armazenamento ou infiltração, e até no próprio solo, apresenta-se como uma solução viável para a remoção de poluentes residuais e a proteção de aquíferos durante a sua recarga artificial, podendo ainda constituir uma solução económica, quando utilizada a localmente.

## Palavras-chave

Águas residuais tratadas; Biodegradação; Infiltração; Recarga de aquíferos; Reutilização; Solos residuais; Sorção.

# Abstract

In the Beira Interior region, some of the groundwater sources have lack of quality for most of water uses due to their over-exploitation and contamination by diffuse sources of pollution. In the coming years, it is expected the increasing water demand for drinking, agricultural, industrial, recreational and tourist activities, being advised strengthening the groundwater reserves, which can be done through infiltration of reclaimed water (ART) produced at local wastewater treatment plants (WWTP). However, it is first necessary evaluating the conditions for safety soil infiltration, namely if the local soil has the capacity for removing the pollutants presents in the ART, since it can have loads and pathogens that can contaminate groundwater resources.

The characterization of the local granitic residual soils shows that it consists mainly of sandy and silty materials and a smaller parcel of clay materials and organic colloids, being the clay minerals essentially of the group of illites. The complex clay-colloidal matter has reactive properties that allow it to remove pollutants by sorption mechanisms, as well as suitable surface for the development of biofilm that is able to remove pollutants through biodegradation mechanisms.

Several experiments were setup, some in *batch* reactors with synthetic heavy metals solutions (with chromium, copper and zinc) and low soil/liquid ratios for evaluating the removal of metal ions in short contact times (24 h), other in vertical laboratory column reactors with synthetic effluents based on heavy metals (chromium, copper and zinc) and organic matter, nitrogen and phosphorus solutions and high soil/liquid ratios, using discontinuous and continuous feeding, for evaluating the removal of pollutants in larger contact times (3.5 to 4.4 days). These experiments simulate, at laboratory level, the removal of ART pollutants in systems such as filter beds, detention/storage basins, infiltration basins and even topsoil.

The results show that residual soils of this region can be used for removing chromium, zinc, copper, organic matter, ammonia, nitrate and phosphorus at the typical concentrations found in secondary treated effluents for bed media height of 20 cm. The copper and zinc were removed by cation exchange with cations that are released from the clay-colloidal. The removal of such metallic cations was rapid and complete at pH values between 4.6 and 5.7, contact times of 15 minutes and low soil/liquid ratios. For pH between 5.8 and 6.3, contact times between 3.5 to 4.4 days and high soil/liquid ratios, the removal of chromium, copper and zinc was high and occurred through complexation/precipitation as hydroxides. The pseudo-first order kinetics model adequately explains the sorption of the 3 metals on soil. When the sorption equilibrium is reached, the removal of chromium and copper can be

explained by the Freundlich isotherm, while the removal of zinc is explained by the Langmuir isotherm.

Organic matter, ammonium, nitrate and phosphate were removed quite significantly. Organic matter, ammonia and nitrate were removed through biodegradation mechanisms (carbonaceous removal, nitrification and denitrification), whilst phosphate was removed by sorption mechanisms (namely biosorption and complexing/precipitation).

Therefore, residual soils can be used for polishing treatment of reclaimed water in detention, storage or infiltration infrastructures, or only as aquifer soil treatment, and are a viable solution for the removal of residual pollutants and the protection of aquifers during his artificial recharge, and can be an economical solution when used locally.

## Keywords

Reclaimed water; Biodegradation; Infiltration; Groundwater recharge; Reuse; Residual soils; Sorption.

# Índice

<b>Capítulo 1: Introdução</b> .....	<b>1</b>
1.1. Enquadramento e Justificação .....	1
1.2. Objetivos .....	3
1.3. Estrutura da Dissertação .....	4
<b>Capítulo 2: Os Solos Residuais</b> .....	<b>5</b>
2.1. Considerações Gerais .....	5
2.2. Formação dos Solos Residuais .....	6
2.3. Características Gerais dos Solos Residuais .....	7
2.4. Descrição e Classificação dos Solos Residuais .....	8
2.5. Propriedades do Solo.....	11
2.5.1. Mineralogia .....	12
2.5.2. Granulometria.....	13
2.5.3. Limites de consistência ou limites de Atterberg.....	15
2.5.4. Estrutura do solo .....	16
2.5.5. Densidade das partículas sólidas (Gs).....	17
2.5.6. Porosidade do solo (n) .....	18
2.5.7. Índice de vazios (e) .....	18
2.5.8. Peso volúmico ( $\gamma$ ) .....	19
2.5.9. Permeabilidade .....	20
2.5.10. Superfície específica das partículas.....	20
2.5.11. Capacidade de troca iónica.....	22
2.5.12. Difração de Raios X (DRX) e espectroscopia de energia dispersiva (SEM/EDS) .....	24
<b>Capítulo 3: Tratamento de Águas Residuais no Solo</b> .....	<b>27</b>
3.1. Tratamento de Águas Residuais.....	27
3.2. O Solo como Processo de Tratamento por Filtração .....	28
3.3. Principais Mecanismos de Remoção .....	29
3.3.1. Sorção .....	30
<i>Cinética de sorção</i> .....	31
<i>Isotérmicas de sorção</i> .....	33
3.3.2. Permuta Iónica.....	37
3.3.3. Complexação e precipitação .....	38
3.3.4. Biodegradação .....	38
<b>Capítulo 4: Materiais e Métodos</b> .....	<b>41</b>
4.1. Plano Experimental .....	41
4.2. Caracterização do Solo Residual .....	41

4.3.	Ensaio de Sorção.....	42
4.3.1.	Fase Experimental I - Ensaio de sorção em <i>batch</i> .....	43
4.3.1.1.	Estudo da cinética de reação .....	43
4.3.1.2.	Estudo das isotérmicas de sorção .....	43
4.3.1.3.	Equipamento experimental.....	43
4.3.2.	Fase Experimental II - Ensaio descontínuo de sorção em coluna .....	44
4.3.2.1.	Descrição do filtro e do meio de enchimento .....	44
4.3.3.	Fase Experimental IV - Ensaio contínuo de sorção em coluna .....	46
4.4.	Ensaio de Biodegradação.....	47
4.4.1.	Fase Experimental III - Ensaio descontínuo de biodegradação em coluna ...	48
4.4.2.	Fase Experimental V - Ensaio contínuo de biodegradação em coluna .....	49
4.4.3.	Métodos analíticos .....	49
<b>Capítulo 5: Resultados e Discussão .....</b>		<b>51</b>
5.1.	Propriedades do solo.....	51
5.2.	Fase Experimental I - Ensaio de Sorção em <i>batch</i> .....	54
5.2.1.	Cinética de reação .....	54
	<i>Crômio</i> .....	54
	<i>Cobre</i> .....	57
	<i>Zinco</i> .....	61
5.2.2.	Isotérmicas de sorção.....	65
	<i>Crômio</i> .....	65
	<i>Cobre</i> .....	67
	<i>Zinco</i> .....	69
5.3.	Fase Experimental II - Ensaio descontínuo de sorção em coluna .....	73
5.4.	Fase Experimental IV - Ensaio contínuo de sorção em coluna .....	76
5.5.	Fase Experimental III - Ensaio descontínuo de biodegradação em coluna .....	80
5.6.	Fase Experimental V - Ensaio contínuo de biodegradação em coluna .....	82
<b>Capítulo 6: Conclusões e perspectivas de trabalho futuro .....</b>		<b>87</b>
6.1.	Conclusões .....	87
6.2.	Perspectivas de trabalho futuro.....	88
<b>Referências Bibliográficas .....</b>		<b>89</b>
	Referências .....	89
	Webgrafia .....	99
<b>Anexos.....</b>		<b>101</b>
	Anexo I- Resultados dos ensaios de sorção.....	103
	Anexo II - Resultados dos ensaios de biodegradação.....	107

# Lista de Figuras

## Capítulo 2 - Os Solos Residuais

<b>Figura 2.1</b> - Perfil de alteração típico de um solo residual (adaptado de Little, 1969, citado em Duarte 2002) .....	9
<b>Figura 2.2</b> - Representação esquemática da estrutura da ilite (adaptado de Faria, 2005) ....	13
<b>Figura 2.3</b> - Peneiração para determinação da curva granulométrica.....	15
<b>Figura 2.4</b> - Organização da fábrica aos níveis das partículas elementares e de conjunto de partículas (adaptado de Collins 1985 em Rodrigues 2003) .....	17
<b>Figura 2.5</b> - Determinação da densidade das partículas sólidas, através do método do picnómetro.....	17
<b>Figura 2.6</b> - Amostrador de solo para determinação do peso volúmico .....	20
<b>Figura 2.7</b> - Medição da superfície específica das partículas por um adensador de partículas Coulter LS200.....	21
<b>Figura 2.8</b> - Uma visão esquemática da troca de catiões. (Fonte: <a href="http://dc95.4shared.com/doc/NZmOHHGx/preview.html">http://dc95.4shared.com/doc/NZmOHHGx/preview.html</a> ) .....	23
<b>Figura 2.9</b> - Secções dos perfis de DRX duma mesma amostra de caulino e correspondente a quatro montagens em que: K - Caulinite; M - Moscovite; Q - Quartzo; F - Feldspato (adaptada de Gomes, 1988) .....	25

## Capítulo 3 - Tratamento de Águas Residuais

<b>Figura 3.1</b> - Curva característica do processo sorção e desorção (adaptado de Ramísio, 2007) .....	31
<b>Figura 3.2</b> - Isotérmica linear de sorção (adaptada de Ramísio, 2007).....	34
<b>Figura 3.3</b> - Isotérmica de Freundlich linearizada (adaptada de Ramísio, 2007) .....	35
<b>Figura 3.4</b> - Isotérmica de Langmuir linearizada (adaptada de Ramísio, 2007).....	36

## Capítulo 4 - Materiais e Métodos

<b>Figura 4.1</b> - Solo residual granítico: a) Recolha de solo no local de origem. b) Preparação do solo para os ensaios em laboratório .....	42
<b>Figura 4.2</b> - Equipamento utilizado nos ensaios de sorção em <i>batch</i> da Fase Experimental I. ....	44
<b>Figura 4.3</b> - Representação esquemática do filtro (coluna laboratorial).....	45
<b>Figura 4.4</b> - Coluna em operação: a) vista da coluna após montagem; b) enchimento da coluna nos ensaios em descontínuo. ....	45
<b>Figura 4.5</b> - Representação esquemática do filtro da Fase Experimental IV. ....	46
<b>Figura 4.6</b> - Pormenores da coluna em funcionamento: a) Conjunto constituído pelo sistema de alimentação e coluna. b) Pormenor da coluna com solo residual granítico em alimentação contínua. ....	47

## Capítulo 5 - Resultados e discussão

<b>Figura 5.1</b> - Espectros DRX do solo residual granítico em estudo. ....	52
--	----

<b>Figura 5.2</b> - Curva granulométrica do solo residual granítico em estudo. ....	53
<b>Figura 5.3</b> - Imagem microscópica SEM da amostra de solo residual granítico em estudo (ampliação de 35x) .....	53
<b>Figura 5.4</b> - Variação do pH e temperatura no tempo no ensaio da cinética de reação para o crômio. ....	55
<b>Figura 5.5</b> - Variação da concentração de crômio no ensaio de cinética de reação. ....	55
<b>Figura 5.6</b> - Variação da eficiência de remoção no ensaio de cinética de reação para o crômio. ....	56
<b>Figura 5.7</b> - Variação de $q_s$ no tempo e curvas simuladas com o modelo cinético de pseudo-primeira ordem para o crômio. ....	57
<b>Figura 5.8</b> - Variação pH e temperatura no tempo no ensaio da cinética de reação para o cobre. ....	59
<b>Figura 5.9</b> - Variação da concentração de cobre no ensaio de cinética de reação. ....	59
<b>Figura 5.10</b> - Variação da eficiência de remoção no ensaio de cinética de reação para o cobre. ....	60
<b>Figura 5.11</b> - Variação de $q_s$ no tempo e curvas simuladas com o modelo cinético de pseudo-primeira ordem para o cobre. ....	60
<b>Figura 5.12</b> - Variação do pH e temperatura no tempo no ensaio da cinética de reação para o zinco. ....	62
<b>Figura 5.13</b> - Variação da concentração de zinco no ensaio de cinética de reação. ....	63
<b>Figura 5.14</b> - Variação da eficiência de remoção no ensaio de cinética de reação para o zinco. ....	63
<b>Figura 5.15</b> - Variação de $q_s$ no tempo e curvas simuladas com o modelo cinético de pseudo-primeira ordem para o zinco. ....	64
<b>Figura 5.16</b> - Isotérmicas de sorção para os modelos de Freundlich e Langmuir com crômio a) massa de solo de 1 g, b) massa de solo de 5 g, c) massa de solo de 10 g. ....	66
<b>Figura 5.17</b> - Isotérmicas de sorção para os modelos de Freundlich e Langmuir com cobre a) massa de solo de 1 g, b) massa de solo de 5 g, c) massa de solo de 10 g. ....	68
<b>Figura 5.18</b> - Isotérmicas de sorção para os modelos de Freundlich e Langmuir com zinco a) massa de solo de 1 g, b) massa de solo de 5 g, c) massa de solo de 10 g. ....	71
<b>Figura 5.19</b> - Variação da concentração afluyente e efluente dos três metais ao longo do tempo de ensaio na Fase Experimental II .....	73
<b>Figura 5.20</b> - Variação do pH e da temperatura ao longo do tempo de ensaio na Fase Experimental II .....	74
<b>Figura 5.21</b> - Variação remoção dos três metais ao longo do tempo do ensaio na Fase Experimental II. ....	75
<b>Figura 5.22</b> - Variação da massa sorvida para os três metais pesados ao longo do ensaio na Fase Experimental II. ....	75
<b>Figura 5.23</b> - Variação da concentração afluyente e efluente dos três metais ao longo do tempo de ensaio na Fase Experimental IV .....	76

<b>Figura 5.24</b> - Variação do pH e da temperatura ao longo do tempo de ensaio na Fase Experimental IV .....	77
<b>Figura 5.25</b> - Variação da remoção dos três metais ao longo do tempo do ensaio na Fase Experimental IV. ....	78
<b>Figura 5.26</b> - Variação da massa sorvida para os três metais pesados ao longo do ensaio na Fase Experimental IV.....	78
<b>Figura 5.27</b> - Variação da temperatura e pH ao longo do ensaio - Fase Experimental III .....	80
<b>Figura 5.28</b> - Variação do CQO e N-NH <sub>4</sub> ao longo do ensaio - Fase Experimental III .....	81
<b>Figura 5.29</b> - Variação de N-NO <sub>3</sub> e P-PO <sub>4</sub> ao longo do ensaio - Fase Experimental III.....	81
<b>Figura 5.30</b> - Variação da temperatura e pH ao longo do ensaio - Fase Experimental V.....	83
<b>Figura 5.31</b> - Variação do CQO e N-NH <sub>4</sub> ao longo do ensaio - Fase Experimental V .....	84
<b>Figura 5.32</b> - Variação de N-NO <sub>3</sub> e P-PO <sub>4</sub> ao longo do ensaio - Fase Experimental V .....	84
<b>Figura 5.33</b> - Variação das cargas aplicadas e removidas de CQO e N-NH <sub>4</sub> ao longo do ensaio - Fase Experimental III .....	85
<b>Figura 5.34</b> - Variação das cargas aplicadas e removidas de CQO e N-NH <sub>4</sub> ao longo do ensaio - Fase Experimental V.....	86



# Lista de Quadros

## Capítulo 2 - Os Solos Residuais

Quadro 2.1 - Classificação do grau de alteração das rochas (adaptado de Little, 1969 e citado em Duarte 2002). ..... 11

Quadro 2.2 - Relação do tamanho das partículas do solo com algumas das suas propriedades para solos arenosos e argilosos (adaptado de Reinert e Reichert (2006)). ..... 14

Quadro 2.3 - Valores típicos de parâmetros físicos e características de identificação de solos residuais de granito (adaptado de Viana da Fonseca et al., 1997 citado em Matos Fernandes, 2011). ..... 21

Quadro 2.4 - Valores típicos dos parâmetros físicos e da permeabilidade do solo residual (adaptado de Viana da Fonseca, 1996). ..... 22

Quadro 2.5 - Caracterização geotécnica de um saprólito granítico da Guarda: parâmetros físicos e características de identificação (adaptado de Rodrigues, 2003). ..... 22

## Capítulo 3 - Tratamento de Águas Residuais

Quadro 3.1 - Valores limite de emissão de acordo com legislação vigente (adaptado de Albuquerque, 2003) ..... 27

Quadro 3.2 - Níveis de tratamento mais comuns em ETAR (adaptado de Tchobanoglous *et al.*, 2003) ..... 28

Quadro 3.3 - CTC e superfície específica dos principais minerais de argila (adaptado de Ramísio, 2007)..... 37

## Capítulo 4 - Materiais e métodos

Quadro 4.1 - Síntese das Fases Experimentais ..... 41

Quadro 4.2 - Soluções usadas para preparar a solução de alimentação..... 48

## Capítulo 5 - Resultados e discussão

Quadro 5.1 - Composição química do solo residual granítico em estudo. .... 51

Quadro 5.2 - Solo residual granítico em estudo, outras propriedades. .... 52

Quadro 5.3 - Resultado dos ensaios para o estudo da cinética de reação com crómio..... 54

Quadro 5.4 - Expressões para a cinética de reação do crómio. .... 57

Quadro 5.5 - Resultado dos ensaios para o estudo da cinética de reação com cobre. .... 58

Quadro 5.6 - Expressões para a cinética de reação do cobre. .... 61

Quadro 5.7 - Resultado dos ensaios para o estudo da cinética de reação com zinco..... 62

Quadro 5.8 - Expressões para a cinética de reação do zinco. .... 64

Quadro 5.9 - Resultado dos ensaios para o estudo das isotérmicas com crómio. .... 65

Quadro 5.10 - Expressões e parâmetros característicos dos modelos de Langmuir e Freundlich para o crómio..... 67

Quadro 5.11 - Resultado dos ensaios para o estudo das isotérmicas com cobre. .... 67

<b>Quadro 5.12</b> - Expressões e parâmetros característicos dos modelos de Langmuir e Freundlich para o cobre. ....	69
<b>Quadro 5.13</b> - Resultado dos ensaios para o estudo das isotérmicas com zinco. ....	70
<b>Quadro 5.14</b> - Expressões e parâmetros característicos dos modelos de Langmuir e Freundlich para o zinco.....	70
<b>Quadro 5.15</b> - Variação de CQO, N-NH <sub>4</sub> , N-NO <sub>3</sub> e P-PO <sub>4</sub> nos ensaios da Fase Experimental III	80
<b>Quadro 5.16</b> - Variação de CQO, N-NH <sub>4</sub> , N-NO <sub>3</sub> e P-PO <sub>4</sub> nos ensaios da Fase Experimental V.	83

# Lista de Acrónimos

## Abreviaturas

ART	Águas Residuais Tratadas
ASTM	American Society for Testing Materials
CNA	Carga de Azoto Aplicada
CTA	Capacidade Troca Aniónica
CTC	Capacidade Troca Catiónica
DECA	Departamento de Engenharia Civil e Arquitetura
DQA	Diretiva Quadro da Água
DRX	Difractograma raio-X
ER	Eficiência de Remoção
ETAR	Estação de Tratamento de Águas Residuais
EUA	Estados Unidos da América
ISO/TS	International Organization for Standardization: Technical Specification
ISSMFE	Sociedade Internacional de Mecânica dos Solos e Engenharia de Fundações
LNEC	Laboratório Nacional de Engenharia Civil
NP	Norma Portuguesa
O	Unidades Octaédricas
PE	Ponto de exaustão
PNUEA	Programa Nacional para o Uso Eficiente da Água
SEM/EDS	Espectroscopia de energia dispersiva
T	Unidades Tetraédricas
TE	Topo de Enchimento
UBI	Universidade da Beira Interior



## Símbolos

1/n	Parâmetro do modelo de Freundlich	-
Al <sup>3+</sup>	Ião Alumínio	M/L <sup>3</sup>
C <sub>0</sub>	Concentração Inicial do soluto em solução	M/L <sup>3</sup>
CBO <sub>5</sub>	Carência Bioquímica de oxigênio a cinco dias	M/L <sup>3</sup>
C <sub>c</sub>	Coefficiente de Curvatura	-
Cd <sup>2+</sup>	Ião Cádmio	M/L <sup>3</sup>
C <sub>e</sub>	Concentração de equilíbrio de soluto em solução	M/L <sup>3</sup>
C <sub>f</sub>	Concentração Final ou de efluente	M/L <sup>3</sup>
C <sub>i</sub>	Concentrações teóricas de metais	M/L <sup>3</sup>
C <sub>in</sub>	Concentração Inicial ou afluente	M/L <sup>3</sup>
C <sub>n</sub>	Concentração do Metal no instante n	M/L <sup>3</sup>
CNA	Carga de Azoto Aplicada	M/(L <sup>3</sup> T)
COA	Carga Orgânica Aplicada	M/(L <sup>3</sup> T)
CQO	Carência Química de Oxigênio	M/L <sup>3</sup>
Cr <sup>3+</sup>	Ião Crômio (III)	M/L <sup>3</sup>
C <sub>u</sub>	Coefficiente de Uniformidade	-
Cu <sup>2+</sup>	Ião Cobre	M/L <sup>3</sup>
d <sub>p</sub>	Diâmetro da partícula	L
e	Índice de vazios	-
Fe <sup>2+</sup>	Ião Ferro	M/L <sup>3</sup>
G <sub>s</sub>	Densidade de partículas	-
H <sup>+</sup>	Ião Hidrogênio	M/L <sup>3</sup>
h <sub>0</sub>	Velocidade inicial de sorção	M/MT
I <sub>p</sub>	Índice de Plasticidade	-
k	Constante de Permeabilidade	M/T
k <sub>1</sub>	Constante de pseudo-primeira ordem	T <sup>-1</sup>
k <sub>2</sub>	Constante de pseudo-segunda ordem	T <sup>-1</sup>
k <sub>d</sub>	Coefficiente de distribuição	M/L <sup>3</sup>
k <sub>F</sub>	Coefficiente de Freundlich	(M/M)(L <sup>3</sup> /M) <sup>1/n</sup>
k <sub>l</sub>	Coefficiente de Langmuir	L <sup>3</sup> /M
WS	Limite de Contração	-
WL	Limite de Liquidez	-
WP	Limite Plasticidade	-
Mn <sup>2+</sup>	Ião Manganês (II)	M/L <sup>3</sup>
M <sub>s</sub>	Massa de sorvente	M
n	Porosidade do Solo	-
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	Ião Amônio	M/L <sup>3</sup>
Ni <sup>2+</sup>	Ião Níquel	M/L <sup>3</sup>

N-NH <sub>4</sub>	Azoto amoniacal	M/L <sup>3</sup>
N-NO <sub>2</sub>	Azoto nitroso	M/L <sup>3</sup>
N-NO <sub>3</sub>	Azoto nítrico	M/L <sup>3</sup>
NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	Ião Nitrico	M/L <sup>3</sup>
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Ião Nitrato	M/L <sup>3</sup>
NT	Azoto Total	M/L <sup>3</sup>
OD	Oxigénio Dissolvido	M/L <sup>3</sup>
OH <sup>-</sup>	Ião Hidróxido	M/L <sup>3</sup>
Pb <sup>2+</sup>	Ião Chumbo (II)	M/L <sup>3</sup>
P-PO <sub>4</sub>	Fosfato	M/L <sup>3</sup>
PT	Fósforo Total	M/L <sup>3</sup>
q <sub>e</sub>	Quantidade de soluto sorvido no equilíbrio por unidade de massa de sorvente	M/M
q <sub>exp</sub>	Quantidade de soluto sorvido por unidade de massa de sorvente	M/M
q <sub>s</sub>	Quantidade de soluto sorvido obtida experimentalmente por unidade de massa de sorvente	M/M
q <sub>sim</sub>	Quantidade de soluto sorvido obtida por unidade de massa de sorvente simulada pelo modelo cinético de pseudo-primeira ordem	M/M
q <sub>t</sub>	Quantidade de soluto sorvido no instante t por unidade de massa de sorvente	M/M
R <sup>2</sup>	Coefficiente de Correlação	-
r <sub>CQO</sub>	Carga Orgânica Removida	M/(L <sup>3</sup> T)
r <sub>N-NH4</sub>	Carga de Azoto Removida	M/(L <sup>3</sup> T)
S	Saturação	-
SST	Sólidos suspensos totais	M/L <sup>3</sup>
V	Volume	L <sup>3</sup>
V <sub>a</sub>	Volume de Ar	L <sup>3</sup>
V <sub>s</sub>	Volume de Sólidos	L <sup>3</sup>
V <sub>v</sub>	Volume de Vazios	L <sup>3</sup>
V <sub>w</sub>	Volume de Água	L <sup>3</sup>
w	Peso do Solo	M
w <sub>L</sub>	Peso Líquido do Solo	M
X <sub>m</sub>	Quantidade de soluto sorvido por unidade de área de sorvente	M/M
Zn <sup>2+</sup>	Ião Zinco	M/L <sup>3</sup>
γ	Peso Volúmico	M/L <sup>3</sup>
γ <sub>0</sub>	Peso Volúmico Natural	M/L <sup>3</sup>
γ <sub>dmin</sub>	Peso Volúmico Mínimo Seco do Solo	M/L <sup>3</sup>
γ <sub>s</sub>	Peso Volúmico Seco	M/L <sup>3</sup>
ζ <sub>MD</sub>	Erro Médio Quadrático	-

# Capítulo 1: Introdução

## 1.1. Enquadramento e Justificação

A reutilização de águas para usos como a rega agrícola, rega paisagística, indústria, recarga de aquíferos, usos recreativos e ambientais e ainda usos urbanos não potáveis faz parte das estratégias internacionais para a gestão integrada dos recursos hídricos e está prevista em diplomas como a Directiva 2000/60/CE, do Parlamento e do Conselho, de 23 de Outubro (Directiva Quadro da Água - DQA) e na Lei n.º 58/2005, de 29 de Dezembro (Lei da Água), bem como no Programa Nacional para o Uso Eficiente da Água (PNUEA) (MAOT, 2001; APA, 2012), que foi aprovado pela Resolução do Conselho de Ministros N.º 113/2005 de 30 de Junho, e que será implementado no período 2012-2020.

Em termos de águas subterrâneas, Portugal tem sido afetado pela redução da qualidade dos seus recursos, devido à sua sobre-exploração ou contaminação por fontes de poluição difusa. A recarga artificial de aquíferos, utilizando águas residuais tratadas (ART), é uma prática muito aplicada a nível internacional, mas tem riscos associados, como a contaminação das águas subterrâneas, que convém conhecer previamente para que a introdução de água de forma artificial no interior de um aquífero seja feita com segurança (Marecos do Monte e Albuquerque, 2010). Nos próximos anos, perspectiva-se o aumento da procura de água na região da Beira Interior, particularmente para consumo humano e agrícola e atividades turísticas. Nestas circunstâncias, autores como Bower (2002) e Asano et al. (2007) sugerem o reforço antecipado de origens de água subterrânea e a inclusão desta medida na estratégia da gestão integrada de recursos hídricos visando minimizar os efeitos negativos da utilização daquele recurso.

Os solos residuais de granito resultam de processos de alteração da rocha sã ao longo do tempo. Na região da Beira Interior, são muito comuns os solos residuais constituídos por materiais arenosos e uma pequena parte de materiais silto-argilosos e por matéria orgânica e inorgânica. Nos solos mais meteorizados predominam as argilas do grupo ilite, enquanto nos menos meteorizados predominam as do grupo caulinite, podendo as primeiras ter resultado das últimas devido a mecanismos de alteração química, de alterações de feldspatos, da degradação da moscovite ou da recristalização de matéria coloidal (Meunier & Velde, 2004).

A componente reativa de solos residuais está essencialmente associada ao complexo argiloso-coloidal, que inclui minerais de argila (minerais silicatados da classe filossilicatos) com unidades tetraédricas (T) de  $\text{Si-O}_4$  ou unidades octaédricas (O) de  $(\text{Al,Fe,Mg})\text{-O}$  (na forma hidratada apresentam-se como  $\text{Si-OH}$  e  $(\text{Al,Fe,Mg})\text{-OH}$ ), que estão ligadas entre si dando origem a vários complexos T-O-T, e coloides de moléculas orgânicas (Costa, 1999). Este

complexo tem, normalmente, carga negativa, que resulta da dissociação de  $H^+$  de unidades T do tipo Si-OH, que se transformam em  $Si-O^-$ , unidades O do tipo  $Al_2O_3$ ,  $Mg_2O$  e  $Fe_2O_3$ , que se transformam em  $Al(OH)_3$ ,  $MgOH$  e  $Fe(OH)_3$ , e coloides orgânicos como o COOH, e de substituições isomórficas (*i.e.*, substituição dos catiões das unidades T e O por outros de diâmetro aproximado) que levam à libertação de catiões como o  $Na^+$ ,  $K^+$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$  e  $Al^{3+}$  (Koppelman *et al.*, 1980; Meunier & Velde, 2004). A dissociação de  $H^+$  leva ao abaixamento do pH do solo. A carga negativa resultante permite a aproximação de catiões metálicos que podem ser removidos do solo ou de uma fase líquida em contato com o solo através de adsorção por ligação electrostática ou por troca catiónica, normalmente quando o pH é inferior a 6, e complexação e precipitação na forma de hidróxidos, normalmente quando o pH é acima de 6 (LeChair, 1995; Csobán *et al.*, 1998; Fike, 2001; Chaari *et al.*, 2011).

Além da capacidade reativa do solo para remover poluentes inorgânicos e metálicos por sorção, as partículas do solo podem também ser colonizadas por microrganismos com capacidade para oxidar compostos orgânicos e azoto amoniacal, bem como para reduzir nitrito, nitrato e fosfatos. A matéria orgânica pode ser biodegradada a  $CO_2$ ,  $H_2O$  e compostos inorgânicos em condições aeróbias (através de reações de oxidação na presença de oxigénio, como a respiração), anóxicas ou anaeróbias (nestes dois últimos casos, através de reações de oxidação-redução na ausência de oxigénio molecular, como a desnitrificação e a fermentação). O azoto amoniacal poder ser oxidado a nitritos e nitratos (mecanismo de nitrificação na presença de oxigénio), e este último pode ser reduzido a  $N_2$  (mecanismo de desnitrificação na ausência de oxigénio) (Tchobanoglous *et al.*, 2003). Em simultâneo, a matéria sólida em suspensão e os microrganismos podem ficar retidos na matriz do solo por filtração e o fosfato pode ser removido por sorção (nomeadamente através de mecanismos de biosorção, troca aniónica e complexação/precipitação) ou por biodegradação.

Um estudo realizado por Silva (2011) sobre a reutilização de ART da Estação de Tratamento de Águas Residuais (ETAR) de Vila Fernando (Guarda) para a recarga de aquíferos, concluiu que o local mais indicado para a construção de lagoas de infiltração seria uma área de 6,4 ha, localizada na Quinta de Gonçalo Martins. As lagoas de infiltração contêm normalmente material reativo (*p.e.* carvão ativado, alumina e zeólitos) para a remoção de poluentes residuais e patogénicos (Cetin & Pehlivan, 2007; Dermantas & Meng, 2003), previamente à infiltração das ART no solo. No entanto, o elevado custo do meio de enchimento e a dificuldade em efetuar a sua regeneração têm limitado largamente a sua aplicação. A infiltração de ART pode também ser precedida de um tratamento de afinação em leitos filtrantes e lagoas de armazenamento ou de detenção, que normalmente funcionam com alimentação descontínua, em alternativa à infiltração direta em lagoas de infiltração, que normalmente têm alimentação contínua. O meio de enchimento pode ser submerso (nestas condições a razão solo/líquido é baixa) ou emerso (nestas condições a razão solo/líquido é elevada).

Sabe-se que argilas como a caulinite, ilite e montmorilonite têm propriedades reativas que lhes permitem remover catiões metálicos (e.g.  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{6+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  e  $\text{Zn}^{2+}$ ) (Koppelman, *et al.*, 1980; Fike, 2001; Zuhairi *et al.*, 2008; Chaari *et al.*, 2011; Talaat *et al.*, 2011; Lukman *et al.*, 2013), bem como catiões inorgânicos (e.g.  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{Al}^{3+}$ ) (Costa, 1999; Meurer *et al.*, 2006). No entanto, em lagoas de infiltração e de detenção/armazenamento, a percentagem de argila colocada na zona basal não deve ser muito elevada para não reduzir a velocidade de infiltração da ART, mas deve ser suficiente para permitir um tempo de retenção hidráulico adequado à remoção da carga poluente. Ou seja, é necessário encontrar as condições de operação que permitam utilizar a reatividade do meio de enchimento sem prejudicar a infiltração ou provocar a sua colmatação precoce. Tendo em atenção as características típicas dos solos residuais de granito, parece que têm propriedades adequadas para responder àqueles requisitos, o que traria também vantagens económicas, uma vez que se trata de um recurso natural local.

Assim, para avaliar a capacidade reativa do solo da Quinta de Gonçalo Martins para a remoção de cargas residuais (*p.e.* matéria orgânica refratária, sólidos dissolvidos, nutrientes e metais pesados) foi definido um Plano Experimental que permitiu caracterizar o solo e realizar ensaios laboratoriais (em *batch* e em coluna), com protocolos já conhecidos, para perceber a forma de migração e remoção daqueles poluentes em condições similares às que podem ocorrer em leitos filtrantes, lagoas de detenção/armazenamento, lagoas de infiltração e até em zonas superficiais do solo, com razões solo/liquido altas e baixas, tempos de contacto curtos e longos e alimentação descontínua e contínua. Esta dissertação focou-se no estudo da remoção de metais pesados (cromo, cobre e zinco), azoto (na forma amoniacal e nítrica) e fósforo (na forma de fosfatos), característicos de ART de tratamento secundário, em solos residuais com baixa percentagem de minerais argilosos.

## 1.2. Objetivos

O objetivo deste trabalho consistiu no estudo da remoção de três metais pesados (cobre, cromo e zinco), duas formas de azoto (amónio ou azoto amoniacal e nitrato ou azoto nítrico), uma forma de fósforo (fosfato) e matéria orgânica em solos residuais da Quinta de Gonçalo Martins, utilizando experiências em *batch* e em coluna, com diferentes razões solo/liquido, tempos de contacto e modos de alimentação.

Os objetivos específicos do estudo compreenderam os seguintes aspetos:

1) Avaliação da remoção de metais em ensaios com baixa relação solo/liquido (ensaios em *batch*), para diferentes concentrações de solo e metais, ao longo de 24h e determinação das

características das reações de remoção, utilizando modelos de cinética da reação e isotérmicas de equilíbrio.

2) Avaliação da remoção de metais pesados, matéria orgânica, formas de azoto e de fósforo em ensaios com elevada razão solo/liquido (ensaios em coluna vertical) ao longo de 1 mês, com alimentação descontínua e contínua, que simulam unidades de armazenamento/detenção e de infiltração de ART, respetivamente.

### **1.3. Estrutura da Dissertação**

A dissertação engloba 6 capítulos e 2 anexos.

No Capítulo 1 apresenta-se o enquadramento e justificação do tema, de acordo com trabalhos previamente realizados no Laboratório de Saneamento Ambiental do DECA-UBI, os objetivos gerais e específicos da dissertação e a sua estrutura.

No Capítulo 2 é feita uma breve caracterização dos solos residuais de granito, incluindo a sua formação, constituição mineralógica, classificação e propriedades mais utilizadas para os descrever, enquanto o Capítulo 3 apresenta as características principais de ART e descreve os principais mecanismos associados à remoção de metais pesados, matéria orgânica, azoto e fósforo.

O Capítulo 4 apresenta o Plano Experimental e os materiais e métodos utilizados para caracterizar o solo e realizar os ensaios experimentais. No Capítulo 5 aparecem os resultados dos ensaios e sua discussão e no Capítulo 6 as principais conclusões e trabalho futuro que pode ser desenvolvido.

No Anexo I apresentam-se os resultados dos ensaios de sorção com metais em batch e em coluna e no Anexo II os resultados dos ensaios de biodegradação em coluna.

A presente dissertação encontra-se redigida ao abrigo do Novo Acordo Ortográfico e referenciada segundo o estilo de referência bibliográfica Harvard.

# Capítulo 2: Os Solos Residuais

## 2.1. Considerações Gerais

O conceito “solo residual” não reúne consenso em todo o mundo. De acordo com Blight (1997), uma razoável definição geral reúne consenso: “*solo residual é o material resultante da alteração da rocha-mãe e que nunca foi transportado do seu local de origem*”. Brand & Phillipson (1985) propuseram uma divisão destes solos em duas classes: lateríticos e saprolíticos.

Os *solos lateríticos* são os que pertencem a um nível superior, bem drenado, onde predominam argilas do grupo da caulinite e contêm óxidos de ferro hidratados que lhes conferem uma cor avermelhada; geralmente não incluem minerais primários e a estrutura da rocha-mãe foi totalmente destruída.

Os *solos saprolíticos* ou simplesmente *saprólitos*, e por vezes designados por *solo jovem* (Sandroni, 1985), são os solos residuais que mantêm a estrutura relíquia proveniente da rocha-mãe, que pertencem geralmente aos níveis depositados logo acima da rocha original, geralmente contêm pequenas quantidades de fração argilosa e incluem minerais primários (Vargas, 1992; Bueno, Lima & Minette, 1992; Wesley & Irfan, 1997).

Enquanto os primeiros predominam nas regiões tropicais, os solos saprolíticos são comuns nas regiões temperadas como Portugal. Os *saprólitos* são materiais essencialmente arenosos, incluindo minerais primários e secundários na sua reduzida componente silto-argilosa, dependendo a natureza e quantidade destes das características da rocha-mãe e do grau de alteração atingido (Novais Ferreira, 1985). Em Portugal, por vezes, os *saprólitos graníticos* são designados por “*saibros graníticos*” (Begonha, 1989).

O facto dos solos residuais resultarem da meteorização *in situ* das rochas, contribui para que o comportamento geotécnico destes solos dependa grandemente das características herdadas da rocha mãe, nomeadamente no que respeita à mineralogia, à textura e à fábrica, e que assumem maior evidência, quanto menos alterados se encontrar o solo (situação comum em regiões de clima temperado como o de Portugal) (Duarte, 2002).

Os solos residuais possuem características geomecânicas diferentes dos solos sedimentares, caracterizando-se por apresentar grande variabilidade da forma e dimensão das partículas, do índice de vazios, dos minerais resultantes da alteração, da fábrica, etc., o que dificulta em termos geotécnicos a sua caracterização. De acordo com Vaughan *et al.* (1988) e Matos Fernandes (1994), os procedimentos usados na Mecânica dos Solos, aplicáveis em solos sedimentares, não são apropriados para os solos residuais, mas ainda não foram desenvolvidos

métodos alternativos. Assim, consoante o tipo de solo residual e a situação a investigar, utilizam-se os equipamentos e métodos convencionais, com algumas adaptações para casos pontuais.

## 2.2. Formação dos Solos Residuais

Quando as rochas formadas no interior da crosta são expostas à superfície, ficam sujeitas a condições de pressão, temperatura e ambiente químico muito diferentes daquelas a que foram geradas (Rodrigues, 2003). A adaptação às condições prevalentes à superfície da Terra vai conduzir à denominada meteorização das rochas. Assim, o processo de formação de um perfil de solo residual é complexo, difícil de compreender e difícil de generalizar (Blight, 1997), dado que o grau de meteorização depende normalmente da conjugação de três condições, que integram cada uma delas diversos fatores (Fookes *et al.*, 1971):

- i) fatores ambientais que governam o processo de meteorização, nomeadamente: tempo, clima, condições hidrológicas, condições biológicas e relevo;
- ii) propriedades dos materiais que formam as rochas, como: composição química e mineralógica, permeabilidade, coesão intergranular e grau de meteorização;
- iii) propriedades do maciço rochoso, como: orientação, espaçamento, abertura e continuidade das descontinuidades, que permitem o acesso de água ao material rochoso e a dissipação de poro-pressões.

Os solos residuais são portanto formados “*in situ*” devido à meteorização das rochas, sendo os principais processos de meteorização os de natureza física, química e biológica (Fookes *et al.*, 1971).

Os processos de meteorização física das rochas dizem fundamentalmente respeito à quebra do material rochoso por aplicação de uma série de ações mecânicas cíclicas, das quais se podem destacar ações do tipo gelo-degelo, secagem-molhagem, aquecimento-arrefecimento. Para além destas, existem outras como as pressões de cristalização de sais e o alívio de tensões por erosão que são igualmente destrutivas. Estes processos são fortemente dependentes da rede de micro e macro fraturas preexistentes no maciço, que se instalam durante a sua formação e história tectónica e se ativam e desenvolvem pela sua ação (Rodrigues, 2003).

A meteorização química desenvolve-se como resultado da interação dos materiais rochosos com elementos químicos ativos da atmosfera, hidrosfera e biosfera, iniciando-se nos níveis mais superficiais das rochas e avançando lentamente em profundidade, de forma facilitada pela existência da rede de diáclases por onde a água se pode infiltrar. O fator mais

importante é a água que, de um modo ou de outro, está dissociada em cargas positivas (íons  $H^+$ ) e cargas negativas (íons  $OH^-$ ). As altas concentrações de íons  $H^+$  nas soluções tendem a acelerar os processos de meteorização. As principais reações químicas envolvidas na decomposição das rochas são fundamentalmente: a hidrólise, a dissolução, a oxidação e a hidratação (Rodrigues, 2003). Especial atenção se dá à hidrólise, porque para além de ser considerada como sendo o mais importante processo de alteração química (Zaruba & Mencl, 1976), sendo também o processo que conduz aos produtos finais da meteorização nos climas temperados húmidos, que prevalecem em Portugal. Na realidade, é por hidrólise que se formam minerais como a caulinite ( $Al_2 Si_2 O_5 (OH)_4$ ), illite ( $K Al_3 Si_3 O_{10} (OH)_2$ ) e montmorilonite ( $3 Na_{0.66} Al_{2.66} Si_{3.33} (OH)_2$ ).

A meteorização biológica atua normalmente nos níveis mais superficiais dos maciços e inclui tanto a ação física (e.g. o crescimento de raízes) como a ação química (e.g. a oxidação bacteriológica e a redução do ferro).

Os processos de meteorização físicos e químicos interrelacionam-se de forma intensa, de tal modo que, embora qualquer um deles possa ser dominante, é rara a atuação isolada de apenas um, sendo mais comum que um realce ou acelere o outro. A maior ou menor ação de cada um deles está intimamente relacionada com as condições ambientais do meio (Fookes, *et al.* 1988). Em ambos os casos, a meteorização progride da superfície do maciço para o seu interior, diminuindo o grau de meteorização com a profundidade.

Para que seja possível formar-se um espesso perfil de solos residuais é necessário que a taxa a que evolui a meteorização seja superior à taxa com que os produtos da meteorização são removidos do local por ação da erosão. Esta realidade é também de algum modo influenciada pelo relevo, dado que o declive do terreno contribui bastante para a maior ou menor velocidade de escoamento superficial da água e a consequente erosão superficial (Rodrigues, 2003).

### **2.3. Características dos Solos Residuais**

As características dos solos residuais são geralmente atribuídas quer à presença de minerais argilosos específicos dos solos residuais, quer aos efeitos estruturais particulares, como a presença de rocha sã ou parcialmente alterada, descontinuidades relíquia ou outros planos de fraqueza, e ligações interpartículas (Duarte 2002).

As alterações químicas e a sequência de minerais formados durante a meteorização são extremamente complexos e portanto de difícil previsão. É igualmente complicado estabelecer relações diretas entre as propriedades de um solo residual e da rocha-mãe. Por outro lado, o

mesmo tipo de rocha-mãe, quando sujeito a diferentes condições de meteorização, origina distintos tipos de solos residuais, obviamente com propriedades muito diferentes (Rodrigues, 2003).

A ação dos agentes meteóricos promove a alteração “in situ” das rochas, de que resulta um perfil composto por três zonas (Sandroni, 1985):

- i) Zona superior - composta na sua parte mais superficial por solos maduros em que a macrofábrica da rocha-mãe se encontra completamente destruída, seguida de uma zona em que a rocha se encontra completamente meteorizada, dando origem a solos residuais jovens mas que preservam ainda a macrofábrica da rocha original;
- ii) Zona intermédia - formada por rochas muito alteradas a medianamente alteradas correspondente à transição para a rocha sã, onde é possível encontrar blocos menos alterados dispersos no meio meteorizado;
- iii) Zona inferior - corresponde à rocha pouco alterada seguida da rocha sã.

O estado atual dos conhecimentos sobre as propriedades dos *maciços de solos residuais*, tendo em conta as metodologias utilizadas nos estudos de caracterização, é apresentado de uma forma simplificada por Viana da Fonseca (1996):

- i) Maciços muito heterogêneos, em que a profundidade de alteração varia extremamente, inclusive no mesmo perfil de alteração;
- ii) Solos de granulometria extensa, podendo geralmente classificar-se como areias siltosas ou siltes arenosos e contendo uma certa quantidade de argila, que pode ser significativa;
- iii) Existência de ligações interpartículas herdadas da rocha original, ligações essas que se degradam rapidamente com a libertação de tensões, com a exposição aos agentes meteóricos ou com a variação do teor em água;
- iv) Estado de tensão inicial difícil de conhecer, havendo investigadores que o consideram elevado sendo uma herança da rocha-mãe e outros defendem o contrário, aproximando-o dos solos sedimentares normalmente consolidados;
- v) Dificuldades consideráveis em obter boas amostras indeformadas para ensaios em laboratório com vista a caracterizar o respetivo comportamento mecânico;
- vi) Correlações mal definidas entre os resultados dos ensaios *in situ* e as características de resistência e de deformabilidade.

## 2.4. Descrição e Classificação dos Solos Residuais

O uso de perfis de alteração tem demonstrado ser eficiente, permitindo a representação de todas as variantes ocorridas nos materiais durante o processo de alteração. Segundo Collares

& Lorandi (1994), este método evita a omissão ou a sobrestima de alguns materiais. Por outro lado, os perfis de alteração podem ser consideravelmente variáveis e imprevisíveis, pois contêm materiais com uma larga gama de resistências e eventuais estruturas herdadas da rocha-mãe.

As classificações mais utilizadas favorecem os aspetos mais comuns dos perfis de alteração, em detrimento dos específicos. A classificação de Little (1969), de carácter qualitativo, permite classificar o grau de alteração das rochas, enquadrando as em seis graus possíveis, de acordo com os critérios razão solo/rocha, grau de descoloração e manutenção da fábrica original (Figura 2.1 e Quadro 2.1). Assim o termo “solo residual” deve-se aplicar unicamente à zona superior ou aos dois horizontes superiores, VI e V (zona completamente alterada).

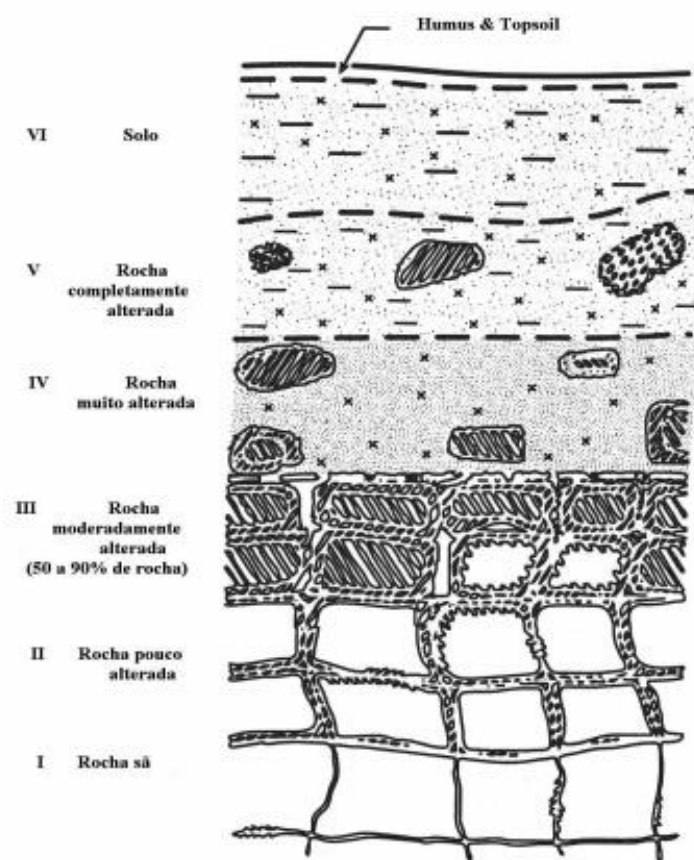


Figura 2.1 - Perfil de alteração típico de um solo residual (adaptado de Little, 1969, citado em Duarte 2002)

Dadas as propriedades particulares dos solos residuais, a Sociedade de Geologia do Reino Unido (Anon, 1990; Martin & Hencher, 1986), propôs que, na caracterização “in situ” destes materiais, sejam tidas em conta as seguintes características:

- Condições de humidade;
- Cor - este parâmetro assume uma importância especial, dado que a uma determinada coloração pode corresponder uma evolução química ou mineralógica particular;
- Resistência ou consistência - pode ser baseada na resistência à compressão simples avaliada por métodos expeditos (*e.g.* ensaios de campo: penetrómetros e/ou martelo de Schmidt);
- Fábrica - diz respeito à constituição física do solo, expressa pelo arranjo espacial das partículas sólidas e vazios associados. Podem ser analisadas características específicas, tais como: a origem das características da fábrica, porosidade, índice de vazios, orientação e distribuição das partículas na fábrica;
- Textura - que se refere ao tamanho e forma das partículas sólidas;
- Densidade e peso volúmico - estes parâmetros são dos mais importantes para a caracterização dos solos residuais, dado que refletem a fábrica e o tipo de partículas sólidas que o solo comporta;
- Comportamento - um conjunto de propriedades deve ser avaliado, nomeadamente: molhagem, secagem, remoldagem, sensibilidade à perfuração, durabilidade e plasticidade;
- Mineralogia - sempre que possível deve ser estimada; *e.g.*, a avaliação da percentagem de micas é importante para a classificação dos solos residuais e previsão do seu comportamento.

Quadro 2.1 - Classificação do grau de alteração das rochas (adaptado de Little, 1969 e citado em Duarte 2002).

GRAU	DESIGNAÇÃO	RECONHECIMENTO NO CAMPO	PROPRIEDADES GEOTÉCNICAS
VI	Solo	A textura da rocha não é reconhecível; as zonas mais superficiais contêm húmus e raízes de plantas.	Não é utilizável em fundações importantes. Instável em taludes quando a cobertura é destruída.
V	Rocha completamente alterada	A rocha está completamente decomposta pela alteração <i>in situ</i> , mas a textura original é ainda visível. Quando a rocha-mãe é o granito, os feldspatos originais estão completamente alterados em minerais argilosos. Não é recuperada como testemunhos de sondagem em furos por rotação normal.	Pode ser escavada à mão ou por "ripper" sem a utilização de explosivos. Não pode ser utilizada como fundação de barragens de betão ou em grandes estruturas. É possível empregar-se como fundação de barragens de aterro e como aterro. É instável em cortes muito altos e inclinados. Requer protecção contra a erosão.
IV	Rocha muito alterada	A rocha está tão enfraquecida pela alteração que mesmo grandes fragmentos são facilmente partidos ou esmigalhados à mão. Por vezes é recuperada como testemunho de sondagem em furos à rotação executados cuidadosamente. Apresenta coloração devida à presença de hidróxidos de ferro. Contém menos de 50 % de rocha.	Semelhante ao grau V. É impossível ser utilizada como fundação de barragens de betão. A presença errática de núcleos menos alterados impossibilita a sua utilização como fundação de grandes estruturas.
III	Rocha moderadamente alterada	Alteração considerável em toda a rocha. Possui alguma resistência, grandes fragmentos (testemunhos com diâmetro NX) não são partidos à mão. Muitas vezes apresentam coloração devida à presença de hidróxidos de ferro. A percentagem de rocha está compreendida entre 50 e 90 %.	É escavada com grande dificuldade sem recurso a explosivos. Na maioria das vezes pode desfazer-se sob um impulso de um "bulldozer". Pode ser utilizada como fundação de pequenas estruturas de betão e como fundação de barragens de enrocamento. Aplicável em aterros semi-permeáveis. A estabilidade em taludes depende das características estruturais, especialmente da orientação das diaclases.
II	Rocha pouco alterada	Alterada distintamente na maior parte da rocha e com ligeira coloração. Nos granitos há alguma decomposição dos feldspatos. A resistência aproxima-se da da rocha sã. Mais de 90 % do material é rocha.	Requer explosivos para a escavação. Utiliza-se como fundação de barragens de betão. Muito permeável ao longo de diaclases abertas. É frequentemente mais permeável que as zonas acima ou abaixo. A sua utilização como inerte do betão é questionável.
I	Rocha sã	A rocha sã pode apresentar alguma coloração nas diaclases imediatamente abaixo à rocha alterada.	A coloração indica circulação de água ao longo de diaclases. Alguns fragmentos podem-se soltar em explosões ou por alívio de tensões, sendo necessário, por vezes, o uso de suporte em túneis e poços.

## 2.5. Propriedades dos Solos residuais

As propriedades dos solos residuais dependem, da mineralogia, granulometria, fábrica, produtos da alteração química e características das ligações interparticulares remanescentes (Irfan, 1996). As características e propriedades do solo mais importantes para perceber a sua capacidade filtrante e reativa são (Matos Fernandes (1994), Reinert e Reichert (2006), Matos Fernandes (2011)): granulometria, limites de consistência, fábrica, densidade das partículas, porosidade, índice de vazios, peso volúmico, expansibilidade, permeabilidade, teor em água, superfície específica das partículas, capacidade de troca catiónica e a difração de raios X.

### 2.5.1. Mineralogia

A matéria mineral sólida do solo é constituída por *minerais primários* e por minerais resultantes da alteração destes, designados *minerais secundários*. Os minerais primários provêm da rocha a partir da qual esse solo se originou, persistindo mais ou menos inalterados na sua composição, são portanto herdados da rocha-mãe (Costa, 1999).

Os minerais secundários podem ocorrer no solo principalmente por três processos (Costa, 1999): síntese *in situ* de produtos resultantes da meteorização dos minerais primários menos resistentes, simples alteração da estrutura de determinados minerais primários verificada *in situ*, ou herdados diretamente da rocha-mãe. Os minerais secundários de ocorrência mais frequente são minerais de argila (silicatos de alumínio no estado cristalino), silicatos não cristalinos, óxidos e hidróxidos de ferro e de alumínio (e em certos solos também de manganês e de titânio), e carbonatos de cálcio e de magnésio.

Os cristais dos minerais de argila são constituídos por lâminas de unidades estruturais, sobrepostas de forma análoga à que se verifica nos cristais de mica, estando os iões constituintes dispostos segundo um reticulado regular. No reticulado de iões de muitos minerais de argila figuram as seguintes duas unidades principais (Costa, 1999):

- Unidade octaédrica, constituída por um ião de alumínio, ferro ou magnésio que ocupa o centro de um octaedro cujos vértices são ocupados por iões  $O^{2-}$  ou  $OH^-$ ;
- Unidade tetraédrica, formada por um ião de silício que ocupa o centro de um tetraedro cujos vértices são ocupados por iões  $O^{2-}$  ou, em certos casos,  $OH^-$ .

As unidades estruturais dos minerais de argila são em geral formadas pela ligação de duas ou três camadas (uma ou duas tetraédricas e uma octaédrica) em lâminas ou folhetos. Na ligação entre lâminas adjacentes, podem intervir ligações eletrostáticas ou essencialmente apenas forças coesivas de superfície (forças de Van der Waals) (Costa, 1999).

Em vários minerais da argila, a estrutura está electrostaticamente desequilibrada, como resultado da substituição de iões durante a formação dos minerais, sem alteração das dimensões das unidades estruturais, e denominadas por substituições isomórficas. É o caso da substituição de  $Si^{4+}$  por  $Al^{3+}$ , ou de  $Al^{3+}$  por  $Fe^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$  ou  $Li^+$ , que originam um excesso de cargas negativas. As cargas negativas resultantes deste processo, denominam-se intrínsecas ou permanentes. Os minerais de argila são, por isso, eletronegativos, se bem que, em certas condições possam apresentar “zonas” de carga positiva (Costa, 1999).

Estes minerais estão divididos por grupos, nomeadamente o da caulinite, montmorilonite e ilite. A ilite, grupo de minerais mais abundante em solos residuais graníticos, tem uma constituição semelhante à moscovite, da qual difere essencialmente por ter menos potássio e

mais água, e pode evoluir desta última, daí serem frequentemente designados por minerais micáceos ou micas hidratadas (Costa, 1999). Na Figura 2.2 está representada a estrutura da ilite, sendo a sua unidade estrutural composta por duas camadas tetraédricas de sílica e uma única camada octaédrica de alumina central. Apresenta carga negativa resultante de substituições isomórficas de alumínio nas camadas octaédricas, a qual é equilibrada por iões potássio. A sua fórmula geral é (Costa, 1999)  $K_y (Al_4 Fe_4 Mg_4 Mg_6) (Si_{8-y} Al_y) O_{20} (OH)_4$ , com  $y$  normalmente variando entre 1 e 1,5.

Contudo, os iões potássio atuam como pontes que ligam as unidades estruturais, permitindo a entrada de algumas moléculas de água e iões para o espaço entre unidades estruturais, mas limitando a expansibilidade da argila, pelo que a sua atividade é em geral classificada por normal. O alumínio e o ferro podem estar em quantidades significativas, normalmente na forma de óxidos e hidróxidos.

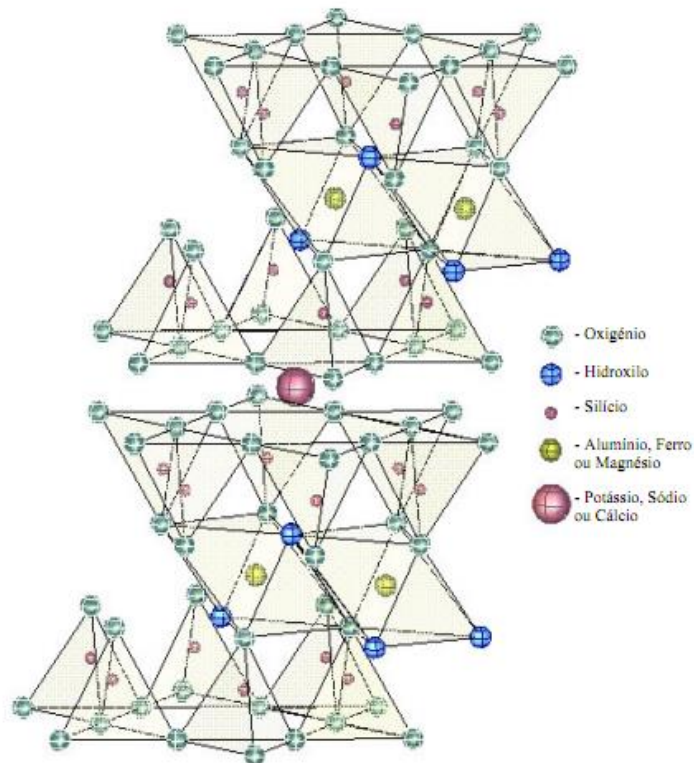


Figura 2.2 - Representação esquemática da estrutura da ilite (adaptado de Faria, 2005)

### 2.5.2. Granulometria

A análise granulométrica consiste em determinar a distribuição das partículas do solo, em percentagem do peso total, de acordo com as suas dimensões (Matos Fernandes, 1994), permitindo avaliar a composição granulométrica do solo de acordo com a seguinte classificação:

- Areia grossa: entre 0,6 a 2 mm;
- Areia média: entre 0,2 a 0,6 mm;
- Areia fina: entre 0,06 a 0,2 mm;
- Silte grosso: entre 0,02 a 0,06 mm;
- Silte médio: entre 0,006 a 0,02 mm;
- Silte fino: entre 0,002 a 0,006 mm;
- Argila: menor do que 0,002 mm.

As partículas com dimensão inferior a 2mm incluem essencialmente areias, siltes e argilas e podem influenciar as propriedades do solo, como apresentado no Quadro 2.3. A análise granulométrica de um solo é habitualmente determinada através dos métodos de peneiração e/ou sedimentação (CEN ISO/TS 17892-4 (2004)).

**Quadro 2.2** - Relação do tamanho das partículas do solo com algumas das suas propriedades para solos arenosos e argilosos (adaptado de Reinert e Reichert (2006)).

<b>Solos Arenosos</b>	<b>Solos Argilosos</b>
Menor porosidade do solo	Maior porosidade do solo
Menor micro e maior macro porosidade	Maior micro e menor macro porosidade
Baixa retenção de água	Alta retenção de água
Boa drenagem e arejamento	Drenagem lenta e pouco arejada
Menor densidade do solo	Maior densidade do solo
Rápido aquecimento	Aquece lentamente
Resiste à compactação	Maior susceptibilidade à compactação
Baixa capacidade de troca catiónica	Maior capacidade de troca catiónica
Mais lixiviável	Menos lixiviável
Maior susceptibilidade de erosão	Mais resistência à erosão
Coesão baixa, friável	Coesão elevada, firme
Consistência friável quando húmido	Consistência plástica e pegajosa quando molhado
De fácil preparo mecânico	Mais resistente ao preparo (pesado)
Teor de matéria orgânica baixa e de rápida decomposição	Teor de matéria orgânica média a alta e taxa de decomposição baixas

A peneiração (Figura 2.3) é utilizada para separar as partículas de maiores dimensões. Este método consiste em fazer passar uma amostra de solo através de uma série de peneiros de malha quadrada cada vez mais apertada, mecanicamente ou manualmente, sendo estes submetidos a movimentos de translação e rotação, alternando o sentido do movimento por diversas vezes. As partículas retidas num determinado peneiro representam a fração de solo com dimensão superior a malha desse peneiro, e inferior à do peneiro anterior. Seguidamente, o material retido em cada peneiro é pesado de modo a ser determinada a percentagem em relação ao peso total da amostra. Geralmente, o peneiro de malha mais apertada que se utiliza é o n.º. 200 da série de peneiros da ASTM, com malha de 0,075 mm.

Para as partículas com dimensão inferior a 0,075 mm, é utilizado o método de sedimentação, que consiste em misturar a amostra de solo fino com água destilada e antifloculantes, e de seguida, observar a sedimentação das partículas num recipiente de vidro graduado. A densidade do líquido é medida durante vários intervalos de tempo, e, através da diferença entre densidades, determina-se o diâmetro e a quantidade (%) de partículas que sedimentaram, aplicando a lei de Stokes. Posteriormente, é traçada uma curva que representa a distribuição de frequências acumuladas percentuais dos diâmetros das partículas (curva granulométrica).



Figura 2.3 - Peneiração para determinação da composição granulométrica

### 2.5.3. Limites de consistência ou limites de Atterberg

Os solos podem apresentar diferentes estados de consistência dependendo da quantidade de água que possuam. Quando um solo apresenta um elevado teor em água, pode comporta-se como um fluido. Se o teor em água for reduzido, solo passa a ter um comportamento moldável. Se a redução do teor em água continuar, o solo passa de moldável a friável, ou seja, desagrega-se facilmente.

Os valores do teor em água que separam os diferentes estados físicos do solo (sólido, semi-sólido, plástico e líquido), são denominados de limites de consistência ou limites de Atterberg. O teor em água que separa o estado sólido de semi-sólido é definido como limite de retração (WS). O teor em água que separa o estado semi-sólido de plástico é definido como limite de plasticidade (WP), e do estado plástico para o estado líquido define-se como limite de liquidez (WL). Os WL e WP podem ser determinados de acordo com os procedimentos das normas CEN ISO/TS 17892-12 (2004) e BS 1377-2 (1990).

O WL é considerado como o valor do teor em água para o qual após 25 pancadas o sulco central é fechado ao longo de uma distância de meia polegada (12,7 mm). O valor de WL é determinado por interpolação entre diversos ensaios em que o fecho se verifica para um número de pancadas abaixo e acima de 25, sendo aquele número representado em abcissas, em escala logarítmica, e o teor em água em ordenadas, em escala aritmética (Matos Fernandes, 2011)

O WP define a fronteira que divide o estado plástico do estado semi-sólido do solo e define-se como o teor em água no qual o solo se esboroa, quando rolado em fios de 3 mm. O seu procedimento é bastante simples e consiste em rolar-se entre a palma da mão e uma placa de vidro de modo a formar um filamento cilíndrico com cerca de 3 mm de diâmetro. Quando o filamento atinge este diâmetro, volta-se a formar a esfera e a rolá-la de novo de modo a formar o filamento com o diâmetro acima indicado. Estas operações são repetidas até que, por progressiva secagem da amostra, o filamento se quebre em vários fragmentos quando atingir 3 mm de diâmetro. O teor em água da amostra quando isto ocorrer é, considerado o WP. O valor concreto de WP é obtido a partir da média aritmética do teor em água assim determinado para as várias amostras preparadas (Matos Fernandes, 2011).

#### **2.5.4. Fábrica do solo**

Collins (1985) apresentou alguns exemplos de possíveis fábricas dos solos residuais, considerando dois níveis principais de organização: nível elementar (arranjos estruturais) e nível conjunto (Figura 2.4). Portanto, a fábrica dos solos residuais, que condiciona o seu comportamento, é caracterizada pela composição dos dois níveis de organização das partículas (arranjos estruturais e suas combinações). Distinguem-se três composições:

- *matriz*. O arranjo elementar se faz extensivo a toda a massa de solo residual, formando uma matriz homogênea no macro-nível.
- *agregação*. Os arranjos elementares se agrupam em pacotes que formam um esqueleto aberto de estrutura discreta.
- *conexão*. Os arranjos elementares de argilominerais atuam como pontes materializando ligações entre os grãos de maior tamanho.

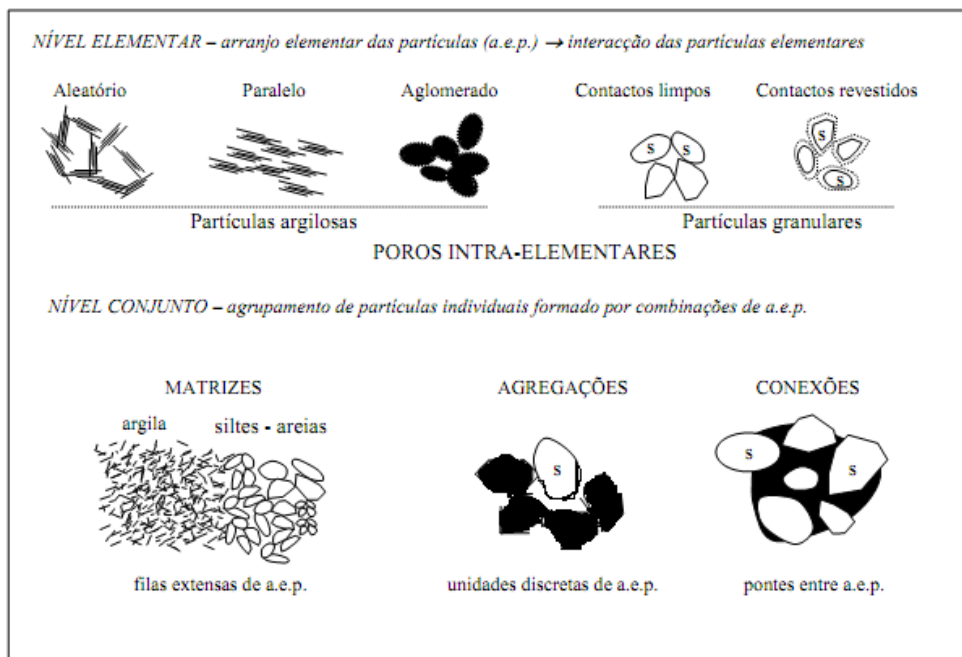


Figura 2.4 - Organização da fábrica aos níveis das partículas elementares e de conjunto de partículas (adaptado de Collins 1985 em Rodrigues 2003)

### 2.5.5. Densidade das partículas sólidas (Gs)

A densidade das partículas sólidas é definida como a relação entre o peso volúmico das partículas sólidas e o peso volúmico da água (Matos Fernandes, 2011). Esta propriedade pode ser determinada através do método do picnómetro (CEN ISO/TS 17892-3 (2004)), laser de varrimento 3D (Rossi *et al.*, 2008), método do anel volumétrico (EMBRAPA, 1997), tomografia computadorizada e método de Boltzmann (EMBRAPA, 1997).

O método mais utilizado é o do picnómetro (Figura 2.5), que, de acordo com Matos Fernandes (2011), inclui a determinação do peso do picnómetro vazio do peso do picnómetro com água destilada, do peso do picnómetro com a amostra de solo com água destilada, e do peso seco, da amostra.



Figura 2.5 - Determinação da densidade das partículas sólidas, através do método do picnómetro

### 2.5.6. Porosidade do solo (n)

A porosidade (n) é definida como a relação entre o volume de poros ou de vazios ( $V_v$ ) e o volume total aparente (V) de uma amostra de solo (Teixeira *et al.*, 2009; Das, 2007; Reinert e Reichert, 2006), sendo portanto uma grandeza adimensional. Ou seja, trata-se de uma propriedade do estado físico que relaciona o volume de espaços porosos, construído pelo arranjo dos componentes da parte sólida que, em condições naturais, é ocupado por água ( $V_w$ ) e ar ( $V_a$ ), com o volume total da amostra de solo (V).

A classificação mais usual da porosidade refere-se à sua distribuição de tamanho, podendo ser dividida em duas classes: micro e macroporosidade. Os macroporos contêm espaços porosos que facilitam a circulação de ar e água, permitindo assim uma rápida infiltração e percolação da água. Após o estado de saturação, estes espaços não retêm a água e a drenagem é efetuada pela ação da gravidade, contribuindo assim para bom arejamento e infiltração da água no solo. As macroporosidades permitem também a acomodação de raízes de plantas e de uma vasta diversidade de animais que habitam o solo. A microporosidade engloba uma classe de tamanho de poros que, após saturação com água, não permite a sua drenagem rápida, sendo bastante importante na retenção e armazenamento de água no solo.

A porosidade pode ser determinada de acordo com os procedimentos descritos por Cavaleiro (2001) e Duarte (2002). Esta propriedade é de grande importância para estudo da remoção de poluentes no solo, uma vez que o volume útil para reação inclui o volume de vazios e uma fração que representa o biofilme que se desenvolve à volta dos grãos. A porosidade determinada experimentalmente em solos sujeitos a infiltração de águas residuais, indica um valor aparente, uma vez que, após o contacto com poluentes, ocorrem mecanismos de retenção, sedimentação e reação física, química e bioquímica, cujos subprodutos vão ocupar parte do volume de vazios (*i.e.*, o solo começa a colmatar).

### 2.5.7. Índice de vazios (e)

O índice de vazios (e) é definido como a proporção de volume de vazios ( $V_v$ ) em relação ao volume de sólidos ( $V_s$ ) (Das, 2007; Matos Fernandes, 1994), sendo portanto uma grandeza adimensional. O índice de vazios varia com a fábrica do solo, pois as suas partículas podem arrumar-se de forma diferente, e normalmente varia proporcionalmente à variação da porosidade. Em solos bem graduados (*e.g.*, solos com partículas de variadas dimensões), a gama de índices de vazios ( $e_{máx} - e_{min}$ ) é mais ampla e  $e_{min}$  atinge valores mais baixos, pois neste tipo de solos as partículas encontram-se melhor arrumadas, por exemplo, as partículas de menores dimensões podem arrumar-se nos espaços entre as maiores, originando assim arranjos mais compactos (Matos Fernandes, 2011). Os solos mal graduados, com partículas de dimensões uniformes, apresentam muitos espaços vazios, o que se traduz numa gama de

índices de vazios mais reduzida, e os valores do  $e_{\min}$  serão maiores do que os dos solos bem graduados.

Os valores máximo e mínimo do índice de vazios ( $e_{\max}$  e  $e_{\min}$ ) dependem apenas da respetiva curva granulométrica. Estes podem ser determinados de acordo com as normas ASTM D 4254-83 (1992) e ASTM D 4253-83 (1992) respetivamente, ou de acordo com os procedimentos descritos por Cavaleiro (2001) e Duarte (2002). Os valores de  $e$  para solos residuais graníticos variam entre 0,4 e 0,85 (Matos Fernandes, 2011).

### 2.5.8. Peso volúmico ( $\gamma$ )

O peso volúmico ( $\gamma$ ) ou peso específico é definido como o peso de solo ( $W$ ) por unidade de volume ( $V$ ). Esta propriedade pode ser determinada pelo método de extração de amostras indeformadas (ISO/TS 17892-2 (2004), ASTM D 2937-94 (1994)), pelo método da garrafa de areia (LNEC E 204 (1967), ASTM D 1556-90 (1996)) e por método baseado na radioatividade (ASTM D 2922-96 (1996)).

No método de extração de amostras indeformadas, utilizam-se amostradores de volume e peso conhecidos (Figura 2.6). As amostras recolhidas são transportadas para o laboratório devidamente obturadas e protegidas da perda de água. Em laboratório, extrai-se cuidadosamente a amostra do corpo do amostrador e, através da pesagem e da mediação da altura e do diâmetro interior do amostrador, determina-se o  $\gamma$  da amostra.

O método da garrafa de areia é apropriado para determinação de  $\gamma$  *in situ* e é aconselhável caso seja impossível realizar-se o método de extração de amostras indeformadas. Este método consiste em abrir uma pequena cavidade no solo previamente regularizado, com auxílio de equipamento especializado. Pesa-se todo o material removido da cavidade. A cavidade é preenchida por areia seca, previamente calibrada e pesada em laboratório, de modo a poder determinar-se o respetivo peso real e peso volúmico em condições similares àquelas em que é colocada no ensaio. Conhecendo-se esse peso volúmico e o respetivo peso de areia necessário para encher a cavidade, determina-se o volume da cavidade, que, juntamente como o peso do material removido, permite o cálculo do peso volúmico do solo *in situ*.



Figura 2.6 - Amostrador de solo para determinação do peso volúmico

O método baseado na radioatividade é normalmente utilizado *in situ* na determinação do  $\gamma$  em camadas acabadas de compactar, e consiste em utilizar uma fonte radioativa que contém material radioativo para emissão de raios gama e de um recetor-contador. O  $\gamma$  do material atravessado pelos raios gama é inversamente proporcional à quantidade de raios gama captada por unidade de tempo no contador. Os valores de  $\gamma$  para solos residuais graníticos variam entre 17 e 22 kN/m<sup>3</sup> (Matos Fernandes, 2011).

### 2.5.9. Permeabilidade

A permeabilidade de um meio poroso saturado em relação à água é denominada por condutividade hidráulica. A importância de uma boa avaliação da condutividade hidráulica está relacionada com os problemas de estabilidade de taludes, fluxos em fundações de barragens, muros e obras envolvidas em grandes escavações (tanto a céu aberto como subterrâneas), tanto no que se refere às pressões associadas às estruturas de contenção, como às implicações das redes de fluxo estabelecidas nos maciços envolventes e que poderão ter implicações com as estruturas vizinhas (*e.g.* a forte influência nos assentamentos e eventuais danos que os rebaixamentos dos níveis freáticos podem ter). A possibilidade dos solos residuais apresentarem estruturas (ao nível micro e macroscópico) complexas com distribuições granulométricas (particularmente de % de argila) e mineralógicas, que tenham reflexos em agregados, vêm a dominar a resposta e condutividade do maciço.

Muitos solos residuais jovens apresentam valores numa gama entre  $10^{-4}$  e  $10^{-7}$  m/s, que são típicos de geomateriais de permeabilidade intermédia,  $10^{-5}$  e  $10^{-7}$  m/s (Schnaid *et al.*, 2004; Schnaid 2005).

### 2.5.10. Superfície específica das partículas

Esta característica é definida como a razão entre a área superficial e a massa da partícula (Matos Fernandes, 1994), isto é, a área exposta da partícula pelo seu peso. De acordo com

Grohmann (1972) a superfície específica varia significativamente com a granulometria do solo, com o tipo de mineral de argila e com o teor de matéria orgânica do solo.

A superfície específica das partículas é inversamente proporcional ao seu tamanho, ou seja, a superfície específica de uma determinada partícula cresce acentuadamente quando diminui o seu tamanho, e vice-versa (Matos Fernandes, 1994). Para a sua determinação recorre-se a equipamentos especializados, como a bomba de vácuo (Camargo *et al.*, 1986), o picnómetro a gás hélio (Carneiro, 2011) ou o adensador de partículas Coulter LS200 (Figura 2.7), ou então com métodos em que se utilizam reagentes químicos como o do éter monoetílico do etileno glicol (EMEG) (EMBRAPA (1997)).



Figura 2.7 - Medição da superfície específica das partículas por um adensador de partículas Coulter LS200

Os Quadros 2.4 a 2.7 incluem valores correntes de alguns parâmetros físicos dos solos residuais do granito de diferentes autores. Valores típicos de  $w_L$  até 40% e até 13% refletem a influência da elevada percentagem de mica e feldspato na retenção de água nos planos internos de clivagem (Viana da Fonseca, 1996).

Quadro 2.3 - Valores típicos de parâmetros físicos e características de identificação de solos residuais de granito (adaptado de Viana da Fonseca *et al.*, 1997 citado em Matos Fernandes, 2011).

$\gamma_s$ (1)	$w_L$ (2)	$I_p$ (2)	$w$	$S$	$e$	$\gamma$
(kN/m <sup>3</sup> )	(%)	(%)	(%)	(%)		(kN/m <sup>3</sup> )
25,5 - 26,7	25 - 40	<13	10 - 30	60 - 100	0,40 - 0,85	17,0 - 22,0
(1). É também, aproximadamente, o peso volúmico do granito são.						
(2). Frequentemente os solos são não-plásticos.						

**Quadro 2.4** - Valores típicos dos parâmetros físicos e da permeabilidade do solo residual (adaptado de Viana da Fonseca, 1996).

$\gamma_s$	$\gamma_d$	S	w	e	k
(kN/m <sup>3</sup> )	(kN/m <sup>3</sup> )	(%)	(%)		(m/s)
25,7 - 26,5	14,7 - 18,9	80 - 100	12 - 30	0,40 - 0,80	10 <sup>-6</sup> - 10 <sup>-5</sup>

**Quadro 2.5** - Caracterização geotécnica de um saprólito granítico da Guarda: parâmetros físicos e características de identificação (adaptado de Rodrigues, 2003).

$\gamma_d$	w <sub>L</sub>	Ip	w	S	e <sub>o</sub>	Gs	At
(kN/m <sup>3</sup> )	(%)	(%)	(%)	(%)			
15,5 - 18,1	25 - 44	<13	10 - 18	55 - 100	0,41 - 0,68	2,60 - 2,65	0,29 - 0,80

### 2.5.11. Capacidade de troca iónica

A capacidade de troca iónica, que pode ser troca catiónica (CTC) ou aniónica (CTA), é uma importante característica dos minerais argilosos, constituintes dos solos residuais. Este parâmetro reflete a quantidade de iões que um mineral argiloso pode adsorver e trocar. Esta capacidade de troca resulta do facto de a estrutura cristalina dos minerais argilosos apresentar carga não neutra, bem como a ligações químicas quebradas nas superfícies exteriores dos cristais, e ainda a dissociações dos grupos OH acessíveis.

De acordo com Gomes (2002), a carga devida à substituição atómica isomórfica é designada de *carga permanente*, independentemente do pH e da atividade iónica, enquanto a carga devida às ligações partidas e à dissolução dos grupos OH é dependente do pH e da atividade iónica (Figura 2.8). Na mesma argila, à medida que diminui o tamanho médio das partículas aumenta a capacidade de troca iónica porque as partículas mais finas do mineral têm maior número de defeitos estruturais, responsáveis pela criação de descompensações da carga elétrica, do que as partículas mais grossas desse mesmo mineral.

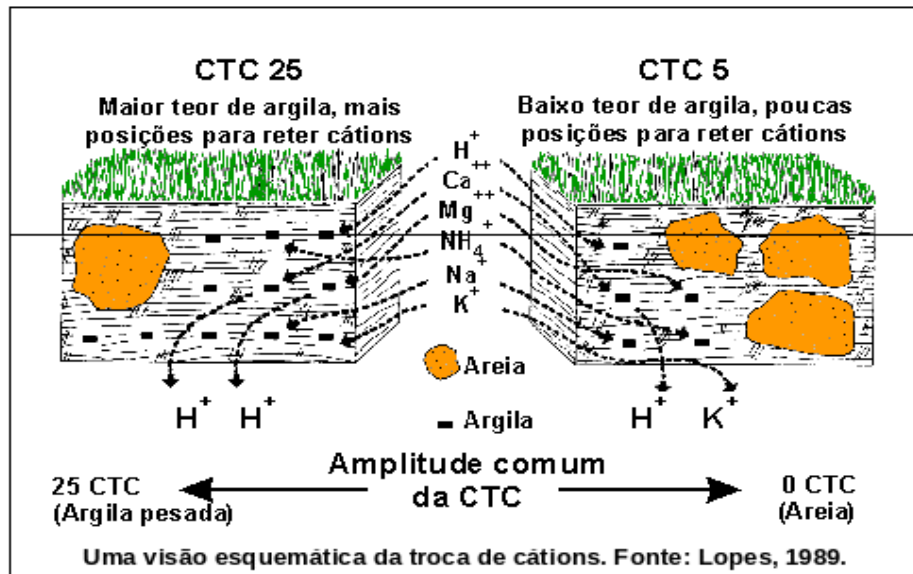
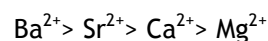


Figura 2.8 - Uma visão esquemática da troca de cátions. (Fonte: <http://dc95.4shared.com/doc/NZmOHHGx/preview.html>)

De acordo com Gomes (2002), o poder de fixação ou adsorção de um catião será tanto maior quanto maior for a sua valência e menor for a sua hidratação, daí que os catiões podem ser ordenados em sequências ou séries liotrópicas ou de Hofmeister. Para o caso dos catiões monovalentes a sequência seria a seguinte:



Para o caso dos catiões bivalentes a sequência seria a seguinte:



Os catiões de troca normalmente associados às argilas são o  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $H^+$ ,  $K^+$ ,  $NH_4^+$ ,  $Na^+$  e  $Al^{3+}$ , enquanto os aniões de troca são o  $SO_4^{2-}$ ,  $Cl^-$ ,  $PO_4^{3-}$  e  $NO_3^-$ .

Admite-se que a CTA derive quer da substituição de grupos OH superficiais associados com Al e Fe, quer da adsorção no anião silicatião por aniões com a mesma configuração geométrica, tais como o fosfatião, arsenatião e boratião ou por aniões resultantes da formação, por combinação com Al e Fe livres, de sais insolúveis. No Capítulo 3 abordar-se mais pormenorizadamente os mecanismos responsáveis pela remoção de iões.

### 2.5.12. Difração de Raios X (DRX) e espectroscopia de energia dispersiva (SEM/EDS)

A utilização da Difração de Raios X (DRX) permite a obtenção de informação das componentes minerais cristalinas presentes numa amostra, nomeadamente a sua composição mineralógica. Esta técnica é particularmente importante para o estudo dos minerais argilosos constituintes de solos residuais e é uma técnica de análise não destrutiva, rápida e muito versátil. A grande vantagem de utilização desta técnica advém do facto de cada espécie mineral possuir um registo de difração típico, resultante da particularidade da sua estrutura cristalina (Faria, 2005).

De acordo com Gomes (1988), cada mineral tem uma estrutura própria que pode ser determinado na forma de um *difratograma*, que mostra o modelo de difração da radiação X nos planos estruturais do mineral (Figura 2.9). Cada espécie mineral tem um modelo de difração próprio a partir do qual pode ser identificada, mesmo quando faça parte de misturas mais ou menos complexas com outras espécies minerais. A aplicação desta técnica a uma amostra de solo permite a avaliação qualitativa das espécies minerais presentes, sendo igualmente possível proceder a uma análise semiquantitativa dessas espécies minerais (Faria, 2005).

A microscopia eletrónica de varrimento (*Scanning Electron Microscopy-SEM*) tem sido bastante empregada na caracterização de minerais e permite a observação direta dos contornos de micro-estruturas e a caracterização de porosidade inter e intragranular.

Um outro aspeto importante na caracterização de minerais é a determinação de sua composição química. Os SEM equipados com detetores de energia dispersiva de raios X (*Energy Dispersive x-ray Spectrometer - EDS* ou EDX) permitem a determinação da composição de minerais. Com o SEM-EDS é possível determinar a composição química pontual das fases minerais que compõem o minério, constituindo o EDS a ferramenta para a caracterização e distribuição espacial de elementos químicos. Elementos contaminantes como o Al, P e Mn podem muitas vezes estar presentes em fases minerais de tamanho muito reduzido, o que torna difícil a sua identificação em microscopia ótica, ou por métodos de análises químicas de rocha. Com o conjunto SEM-EDS é possível uma identificação à microescala (1  $\mu\text{m}$ ) de componentes dos minerais, podendo ser determinada a distribuição espacial de elementos químicos em toda a amostra analisada com geração de mapas composicionais (e.g. análise elementar ou análise em óxidos).





# Capítulo 3: Tratamento de Águas Residuais no Solo

## 3.1. Tratamento de Águas Residuais

O tratamento de águas residuais tem como objetivo a remoção da sua carga poluente de forma a produzir um efluente final capaz de ser descarregado em meios recetores sem causar impactes ambientais negativos e problemas de saúde pública, além de ter de cumprir as normas de descarga que são definidas para determinados parâmetros físicos-químicos. Na legislação nacional, as normas de descarga estão definidas no Decreto-Lei nº 152/97 de 19 de junho (Tratamento de águas residuais urbanas) e no Decreto-Lei nº. 236/98 de 1 de agosto (Normas, critérios e objetivos de qualidade da água para diferentes usos).

Os parâmetros principais e respetivos valores limite de emissão são apresentados no Quadro 3.1, para a carência bioquímica de oxigénio (CBO<sub>5</sub>), carência química de oxigénio (CQO), azoto total (NT), amónio (NH<sub>4</sub><sup>+</sup>) ou azoto amoniacal (N-NH<sub>4</sub>), nitrito (NO<sub>2</sub><sup>-</sup>) ou azoto nitroso (N-NO<sub>2</sub>), nitrato (NO<sub>3</sub><sup>-</sup>) ou azoto nítrico (N-NO<sub>3</sub>), fósforo total (PT) e sólidos suspensos totais (SST).

Quadro 3.1 - Valores limite de emissão de acordo com legislação vigente (adaptado de Albuquerque, 2003)

Legislação	Parâmetros						
	CQO (mg/l)	CBO <sub>5</sub> (mg/l)	SST (mg/l)	NT (mg/l)	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (mg/l)	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> (mg/l)	PT (mg/l)
Decreto-Lei nº 152/97	125	25	35	10; 15 <sup>1)</sup>	--	--	1; 2 <sup>2)</sup>
Decreto-Lei nº 236/98	150	40	60	15	50	10	0,5; 3; 10 <sup>3)</sup>

<sup>1)</sup> 15 mg/l entre 10 000 e 100 000 habitantes-equivalente; 10 mg/l para mais de 100 000 habitantes-equivalente  
<sup>2)</sup> 2 mg/l entre 10 000 e 100 000 habitantes-equivalente; 1 mg/l para mais de 100 000 habitantes-equivalente  
<sup>3)</sup> 10 mg/l (geral); 3 mg/l (águas que alimentam lagoas ou albufeiras); 0,5 mg/l (lagoas ou albufeiras)

No tratamento das águas residuais são utilizadas operações e processos unitários que permitem a remoção de poluentes (Quadro 3.2). No entanto, a infiltração no solo é também uma prática possível para afinação final do efluente, desde que se cumpram certas regras de proteção do solo e da qualidade das águas subterrâneas.

Quadro 3.2 - Níveis de tratamento mais comuns em ETAR (adaptado de Tchobanoglous *et al.*, 2003)

Nível de tratamento	Descrição
Preliminar	Incorpora operações como a gradagem e desarenação para a remoção de material grosseiro, inertes e óleos e gorduras
Primário	Incorpora operações como a decantação e a flotação para a remoção de sólidos sedimentáveis e alguma matéria orgânica.
Secundário	Incorpora processos de biomassa fixa (e.g. leitos percoladores, leitos de macrófitas e biofiltros) e de biomassa em suspensão (e.g. lagoas de estabilização e lamas ativadas), para a remoção de matéria orgânica coloidal e solúvel.
Terciário	Incorpora processos de biomassa fixa e em suspensão, podendo utilizar reagentes químicos para a precipitação de nutrientes (azoto e fósforo).
Afinação	Incorpora processos físico-químicos (e.g. coagulação-floculação, filtração e desinfecção) para a remoção de poluentes residuais e microrganismos.

A maioria das instalações de tratamento está dimensionada apenas para tratamento secundário, sendo concebidas para a remoção de carga orgânica e de sólidos. Quando se pretende reutilizar o efluente final para recarga de aquíferos, ou até para rega, o solo pode desempenhar uma função de processo de tratamento final por filtração, para afinação da qualidade do efluente, nomeadamente para a remoção de carga residual sólida, orgânica e de nutrientes, bem como na remoção de patogénicos.

A utilização do solo como meio filtrante é normalmente realizada em lagoas de infiltração, com alimentação contínua, embora possa também ser feita a descarga direta de efluentes tratados no solo. Adicionalmente, podem ser utilizadas lagoas de armazenamento/detenção, com alimentação contínua ou descontínua, para redução da carga poluente, previamente à sua descarga em meio hídrico ou infiltração no solo.

### 3.2. O Solo como meio de Tratamento por Filtração

A utilização do solo em sistemas de filtração (e.g. leitos filtrantes, lagoas de armazenamento/detenção ou lagoas de infiltração) pode ser uma solução de baixo custo, apresentando ainda uma facilidade e flexibilidade de operação, para a afinação ou infiltração no solo de ART (Tchobanoglous *et al.*, 2003). Nas lagoas de infiltração, a infiltração pode ser lenta ou rápida, em função da velocidade (ou carga hidráulica) de escoamento aplicada.

Os principais mecanismos de transporte e remoção por filtração são a separação mecânica, sedimentação, difusão, impacto inercial, interceção e ação hidrodinâmica (Ramísio, 2007). A

filtração lenta apresenta-se vantajosa relativamente à filtração rápida, pela sua simplicidade e o baixo custo de manutenção. Necessita, contudo, de uma maior área para funcionar, é pouco eficiente para a redução de cor e pouco flexível para se adaptar a situações de emergência. A filtração rápida permite tratar caudais consideravelmente superiores com utilização de taxas de filtração mais elevadas (Costa, 1996). Além da remoção por filtração, o meio filtrante permite a remoção de poluentes por sorção, quando há reatividade, e o aprisionamento de patogénicos.

O solo utilizado como meio filtrante reativo deve apresentar índice de vazios e condutividade hidráulica adequadas, pois estas características podem afetar o escoamento e o seu desempenho. Os solos mais finos permitem uma maior eliminação de microrganismos e uma melhor sorção de nutrientes, contudo, é necessária uma área basal mais extensa onde o risco de colmatação é maior. Os solos mais porosos não são tão eficazes na remoção de poluentes e microrganismos, mas permitem a aplicação de cargas hidráulicas mais elevadas e oferecem menores riscos de colmatação (Asano *et al.* 2007). A condutividade hidráulica deve ser razoavelmente elevada para evitar a formação de caminhos preferenciais no interior do leito, suscetíveis de provocar a diminuição do rendimento do sistema. As principais desvantagens prendem-se com o risco da colmatação precoce do meio, em especial quando se utiliza um solo muito fino, sendo, por esta razão, preferíveis velocidades de escoamento baixas.

A capacidade reativa em solos está associada à carga negativa presente no complexo aluminossilicato-colóide, que inclui minerais de argila e colóides de matéria orgânica, e que permite a aproximação de aniões que se podem ligar através de forças hidrostáticas ou por permuta com aniões  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{Al}^{3+}$  que saem daquele complexo. Para melhor se perceber a forma e velocidade de remoção de poluentes, é comum determinar-se a cinética de remoção e a isotérmica de equilíbrio que caracterizam os mecanismos de sorção, bem como as taxas de remoção biológica de poluentes orgânicos e inorgânicos.

Estudos realizados em filtros verticais laboratoriais por Ramísio (2007) e Vieira e Ramísio (2006) demonstraram que, num meio de enchimento à base de areia e caulinite, é possível remover elevadas quantidades de Zn, Cu e Pb. Borba e Camargo (2009) e Soares (2004) estudaram a remoção de Cd, Cu, Ni, Pb e Zn em filtros verticais e ensaios em *batch* com solos, tendo observado elevadas taxas de remoção destes metais nos primeiros ensaios.

### **3.3. Principais Mecanismos de Remoção**

A remoção de poluentes no solo pode ocorrer por biodegradação, evaporação, filtração e sorção (neste último caso envolvendo normalmente a remoção de íons metálicos, de azoto e de fósforo). A presença de biofilme à volta dos grãos permite a remoção de compostos

orgânicos e inorgânicos (*e.g.* formas de azoto e fósforo) por biosorção ou biodegradação (*i.e.* mecanismos de remoção carbonada por respiração aeróbia, fermentação anaeróbia, nitrificação e desnitrificação, que mais não são do que reações de oxidação-redução catalisadas por enzimas segregadas por diferentes microrganismos na presença de diferentes ambientes bioquímicos).

### 3.3.1. Sorção

A *sorção* inclui os mecanismos de adsorção, absorção, biosorção, permuta iónica, complexação e precipitação. De acordo com Fiúza (2002), a sorção é o processo pelo qual um composto (contaminante ou sorvato) se move de uma fase para outra através de uma fronteira. A sorção é originada pela interação entre três elementos distintos: o sorvente (meio de enchimento), o sorvato ou sorvido (o contaminante a remover) e o solvente (*solução líquida como a água*). Durante o contacto entre os 3 elementos, os poluentes (solutos) da fase aquosa são removidos na fase sólida (Vasconcelos, 1989). Assim, a *sorção* inclui um conjunto de processos através dos quais um composto se liga a outro através de ligações físicas ou químicas. Como é muito difícil distinguir que mecanismos (adsorção, complexação, precipitação, filtração, absorção física/química ou biosorção) são dominantes na remoção de poluentes da fase líquida, opta-se frequentemente por usar o termo *sorção* para justificar a remoção não biológica de poluentes. Em sistemas de tratamento por filtração com enchimento reativo, a adsorção é normalmente o mecanismo mais dominante, embora possa ocorrer absorção para o interior do biofilme (biosorção).

A transferência de um soluto (molécula ou ião) da fase líquida para a superfície sólida de um adsorvente é designada por *adsorção*. Trata-se de um processo baseado na velocidade de transferência de massa, na presença ou não de reação física ou química, envolvendo o contacto entre duas fases (sólido-líquido ou sólido-gás). A concentração dos compostos, propriedades do material, pH e temperatura são fatores que influenciam a forma e velocidade de adsorção (Silva, 2013). As reações físicas que ocorrem na adsorção envolvem a atração eletrostática entre partículas sólidas (soluto-adsorvente), por forças de Van der Waals, podendo formar-se uma ou várias camadas de compostos adsorvidos sobre o suporte sólido. Este processo pode ser reversível, ocorrendo então *desorção* para a fase líquida, que é comum quando se observa a saturação do adsorvente ou após se atingir um ponto de equilíbrio (*i.e.* um período de tempo de contato, após o qual a concentração do composto na fase líquida aumenta) (Figura 3.1). Quando a adsorção é química, normalmente envolve a troca de eletrões entre o suporte sólido e as moléculas adsorvidas e a formação de um novo composto numa única camada sobre a superfície sólida (Silva, 2013).

O transporte de compostos entre fases ocorre porque existe uma diferença de concentrações entre a fase líquida e a superfície do material adsorvente. Quanto maior for a superfície do material, maior será o número de moléculas e iões que sofrerão transporte e reação para a

sua superfície, daí que materiais com elevada porosidade apresentam maior capacidade de sorção (Silva, 2013). Se e o material de enchimento for reativo (*e.g.* promove a adsorção ou troca iónica com determinados iões), a taxa de adsorção é mais elevada. Hernandez-Ramirez e Holmes (2008) referem que as moléculas e iões de pequena dimensão são mais facilmente transportadas para o interior dos poros.

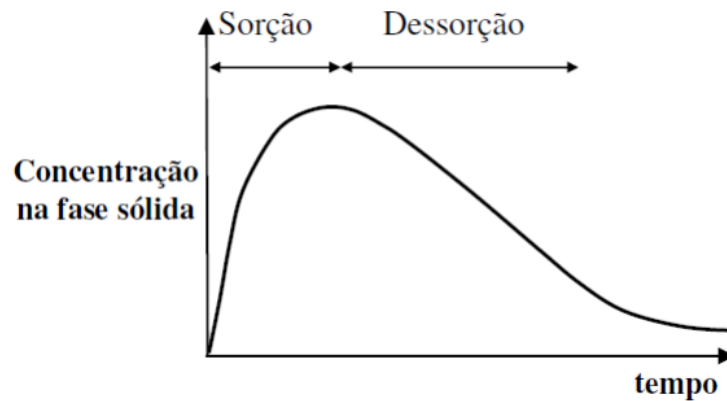


Figura 3.1- Curva característica do processo sorção e dessorção (adaptado de Ramísio, 2007)

Quando o processo de sorção atinge um equilíbrio, normalmente comandado pelo equilíbrio de fases da adsorção, mantendo-se constante a temperatura, é possível estabelecer uma relação entre a concentração de compostos adsorvido e a que se encontra na fase aquosa, que se designa por *isotérmica* (Santamaria *et al.* (1999)). Esta relação mostra a variação da concentração de equilíbrio no sólido adsorvente com a pressão parcial ou concentração da fase líquida, para uma temperatura constante.

De acordo com Fiúza (2002), as propriedades principais do sorvido que afetam a sorção são o tamanho da molécula (quanto maior for a molécula mais fácil é a sua sorção); a hidrofobicidade (a sorção de compostos orgânicos não iónicos por partículas do solo varia inversamente com a solubilidade em água e diretamente com o coeficiente de partilha octanol-água); a carga da molécula (algumas moléculas podem ser apolares a um certo pH e iónicas para outro valor do pH); a estrutura (alguns isómeros podem ser mais facilmente sorvidos que outros).

### ***Cinética de sorção***

Num sistema em equilíbrio, o soluto na fase líquida permanece em equilíbrio dinâmico com o soluto na fase sólida sendo bem definida a sua distribuição entre ambas as fases. Contudo, como o equilíbrio não se atinge momentaneamente, existe a necessidade de estudos cinéticos

para se determinar a distribuição do soluto e o tempo necessário para que o equilíbrio seja atingido.

O processo de sorção pode ser dividido em quatro etapas fundamentais que caracterizam o transporte e a fixação do soluto no sorvente (Geada, 2006; Teixeira, 2000):

- Adveção - Movimento do soluto do seio da solução até ao filme superficial que envolve a partícula sorvente (este filme consiste numa camada de transição que se instala entre as fases sólida e líquida, normalmente designado por *bulk*);
- Difusão no filme - Difusão do soluto através do filme de transição até ao exterior da superfície da partícula de sorvente;
- Difusão nos poros - Difusão do soluto no interior dos poros ou capilares da estrutura interna do sorvente para os locais de sorção;
- Fixação - Ligação do soluto à estrutura interna do sorvente.

De acordo com Geada (2006), a influência da primeira e última etapas podem ser desprezadas por serem extremamente rápidas no processo da cinética de sorção. A cinética de reações de sorção pode ser extremamente rápida, atingindo-se o equilíbrio em menos de 48 horas, ou extremamente lenta, podendo o equilíbrio levar semanas, meses ou até mesmo anos a ser atingido (Ramísio, 2007), e pode ser explicada por leis matemáticas, sendo as mais utilizadas o *modelo de pseudo-primeira ordem* e o *modelo de pseudo-segunda ordem*, que seguidamente se descrevem.

O grau de adsorção de um meio poroso é fortemente influenciado pela área de superfície disponível (Knox *et al.*, 1993).

### **Modelo cinético de pseudo-primeira ordem**

O *modelo cinético de pseudo-primeira ordem* de Lagergren tem sido largamente utilizado desde a sua formulação em 1898. Este foi o primeiro modelo desenvolvido para caracterizar a adsorção em misturas líquido-sólido, baseado na capacidade adsortiva do sólido (Geada, 2006) e é apresentado na Eq. (3.1) (Martins, 2011).

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (3.1)$$

Onde,  $q_e$  é a fração de soluto sorvido no equilíbrio por unidade de massa de sorvente (mg/g),  $q_t$  é a fração de soluto sorvido no instante  $t$  por unidade de massa de sorvente (mg/g) e  $k_1$  é a constante de pseudo-primeira ordem ( $\text{min}^{-1}$ ).

Integrando a Eq. (2.1) no intervalo  $t = [0; t]$  a equação que descreve o modelo cinético de pseudo-primeira ordem toma a forma apresentada na Eq. (3.2).

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_2}{2,303} \times t \quad (3.2)$$

### Modelo cinético pseudo-segunda ordem

O *modelo cinético de pseudo-segunda ordem*, desenvolvido por Ho em 1995 (citado em Martins 2011), considera que a velocidade de uma reação química pode ser definida como a variação da concentração dos reagentes ou dos produtos de reação por unidade de tempo. Contudo, a concentração dos produtos de reação na lei que traduz a velocidade da reação considera que esta é reversível e não contribui para a velocidade global da reação (Geadá, 2006). Este modelo considera ainda que a velocidade da reação depende da capacidade de sorção no equilíbrio e não da concentração de soluto. Uma vez que a velocidade de reação depende do tempo de reação, é possível estimar a velocidade de sorção em qualquer instante, desde que, sejam conhecidas a velocidade de sorção no equilíbrio e a constante de velocidade.

O modelo formulado por Ho (1995) pode ser descrito de acordo com a Eq. (3.3) (Martins, 2011).

$$\frac{d(q)_t}{dt} = k_2 [q_e - q_t]^2 \quad (3.3)$$

Onde,  $q_e$  é a fração de soluto sorvido no equilíbrio por unidade de massa de sorvente (mg/g),  $q_t$  é a fração de soluto sorvido no instante  $t$  por unidade de massa de sorvente (mg/g) e  $k_2$  é a constante de pseudo-segunda ordem ( $\text{min}^{-1}$ ).

Integrando a Eq. (2.3) no intervalo  $t = [0; t]$  esta toma as formas apresentadas nas Eq. (3.4) e Eq. (2.5):

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (3.4)$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{h_0^2} + \frac{t}{q_e} \quad (3.5)$$

Onde,  $h_0$  é a velocidade inicial de sorção ( $\text{g}/(\text{g} \cdot \text{min})$ ).

### ***Isotérmicas de sorção***

Uma *isotérmica* de sorção relaciona a concentração de soluto na fase sólida com a massa de soluto retida no sorvente no equilíbrio e a temperatura constante (Neto, 2002; Vasconcelos, 2008). De acordo com Couto (2009), as *isotérmicas* são a forma mais conveniente de representar o equilíbrio de sorção. A quantidade de soluto sorvida por unidade de massa de sorvente é definida através da Eq. (3.6).

$$q_s = \frac{(C_i - C_f)}{M_s} \times V \quad (3.6)$$

Onde,  $q_s$  é a quantidade de soluto sorvida por unidade de massa de sorvente (mg/g),  $C_f$  é a concentração de equilíbrio de soluto em solução (mg/l),  $C_i$  é a concentração inicial de soluto em solução (mg/l);  $V$  é o volume da solução (l) e  $M_s$  é a massa de sorvente (g).

Inicialmente, o estudo das isotérmicas de sorção foi desenvolvido para substâncias gasosas onde o efeito da temperatura é muito significativo relativamente às suas propriedades físicas e químicas. Em meios líquidos, particularmente aquosos, a diferença de temperatura dos ensaios pode não ser condicionante para a obtenção de resultados significativamente diferentes (Brás, 2005). De acordo com Daniel (2009), Bedient *et al.* (1999) e Opoku (2007), os modelos mais utilizados na representação das isotérmicas de sorção são o linear, de Freundlich e de Langmuir, que seguidamente se descrevem.

### Isotérmica linear

Numa *isotérmica linear* (Figura 3.2) a razão entre a concentração na fase sólida e a concentração na fase líquida é constante, podendo esta ser expressa de acordo com a Eq. (3.7) (Martins, 2011).

$$q_e = k_d \times C_e \quad (3.7)$$

Onde,  $q_e$  é a quantidade de soluto sorvida por unidade de massa de sorvente no equilíbrio (mg/g),  $C_e$  é a concentração de equilíbrio de soluto em solução (mg/l) e  $k_d$  é o coeficiente de distribuição.

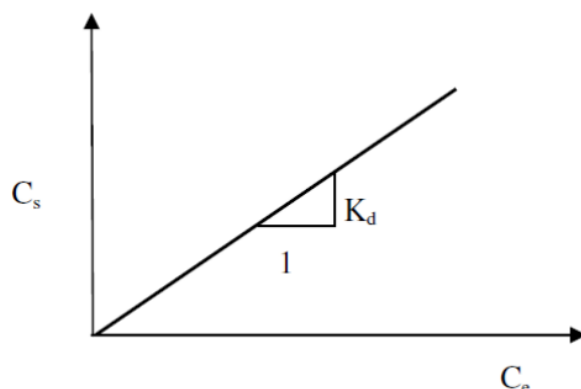


Figura 3.2 - Isotérmica linear de sorção (adaptada de Ramísio, 2007)

### Isotérmica de Freundlich

O *modelo de Freundlich* (Figura 3.3.) é provavelmente o mais antigo e o mais utilizado para descrever a sorção em sistemas sólido-líquido. Freundlich formulou este modelo (Eq.(3.8)) sem qualquer fundamento teórico, contudo um vasto número de investigadores referem-se à constante de Freundlich para relacionar a afinidade soluto-sorvente (Martins, 2011).

$$q_e = k_f C_e^{1/n} \quad (3.8)$$

Onde,  $q_e$  é a quantidade de soluto sorvida por unidade de massa de sorvente no equilíbrio (mg/g),  $k_f$  é o coeficiente de Freundlich ((mg/g)(l/g)<sup>1/n</sup>),  $C_e$  é a concentração de equilíbrio de soluto em solução (mg/l) e  $1/n$  é um coeficiente que depende do soluto, da natureza do meio poroso, das condições ambientais e da temperatura.

Linearizando a Eq. (3.8) resulta a Eq. (3.9) que pode ser resolvida por ajustamento paramétrico utilizando o método dos mínimos quadrados.

$$\log q_e = \log k_f + \frac{1}{n} \times \log C_e \quad (3.9)$$

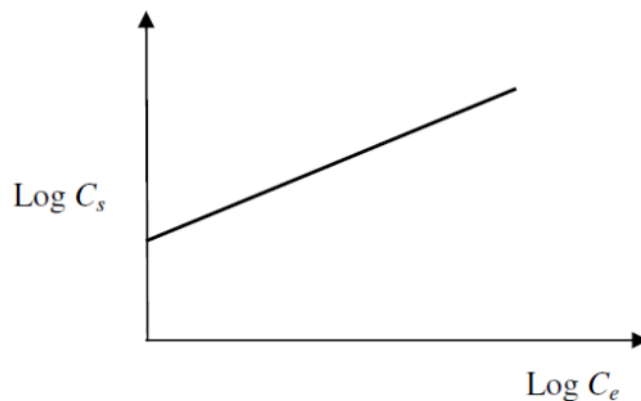


Figura 3.3 - Isotérmica de Freundlich linearizada (adaptada de Ramísio, 2007)

De acordo com Ramísio (2007), se o coeficiente  $1/n$  for igual a um, a relação também é linear num gráfico com escala aritmética. Nesse caso a isotérmica reduz-se a uma isotérmica linear e, o coeficiente  $K_f$  é substituído por  $K_d$  (Eq. (3.10)).

$$q_e = k_d \times C_e \quad (3.10)$$

### Isotérmica de Langmuir

O *modelo de Langmuir* (Figura 3.4) foi formulado em 1918. Este modelo descreve o equilíbrio entre a superfície do sorvente e a solução como um equilíbrio químico dinâmico. Segundo Geadá (2006) e Pereira (2008), os pressupostos deste modelo são os seguintes:

- A superfície do sorvente é homogénea e a energia de sorção distribui-se uniformemente por essa superfície;
- A sorção é localizada não havendo mobilidade do soluto na superfície do sorvente;
- Cada sítio de sorção pode acomodar apenas uma molécula ou átomo;
- A sorção máxima corresponde à saturação da monocamada;
- A sorção é um processo reversível;
- A velocidade de desorção depende apenas da quantidade de material sorvido.

A isotérmica de Langmuir é descrita de acordo com a Eq. (3.11) (Martins, 2011).

$$q_e = \frac{X_m k_L C_e}{(1 + k_L C_e)} \quad (3.11)$$

Onde,  $q_e$  é a quantidade de soluto sorvida por unidade de massa de sorvente no equilíbrio (mg/g),  $X_m$  é a constante representativa da capacidade máxima de sorção do solo em relação a um soluto (mg/g),  $k_L$  é uma constante relacionada com a energia de adsorção (l<sup>3</sup>/g) e  $C_e$  é a concentração de equilíbrio de soluto em solução (mg/l).

A representação da equação anterior num gráfico  $C_e$  no eixo das abcissas e  $C_e/C_s$  no eixo das ordenadas, permite a obtenção dos valores das constantes  $X_m$  e  $K_L$ , a partir da inclinação da reta ( $1/X_m$ ) e da interceção com o eixo vertical ( $1/X_m \cdot K_L$ ).

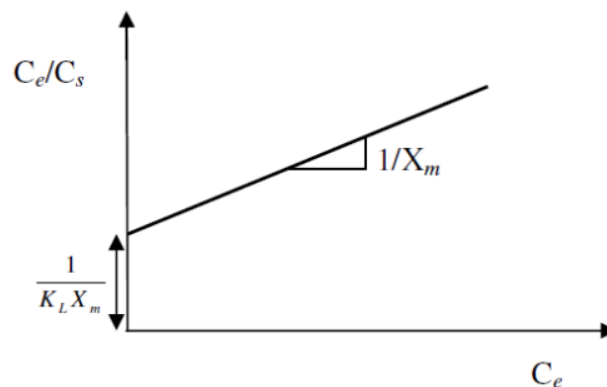


Figura 3.4 - Isotérmica de Langmuir linearizada (adaptada de Ramísio, 2007)

### 3.3.2. Troca Iónica

De acordo com Knox *et al.* (1993), a permuta iónica envolve a troca entre iões adsorvidos à superfície da matriz sólida e os iões presentes na solução aquosa, e ocorre, geralmente, quando uma deficiência de carga no adsorvente pode ser neutralizada mais eficientemente pelos iões em solução, do que pelos iões adsorvidos e pode ser considerada uma subcategoria da sorção envolvendo ações electrostáticas e uma preservação da electro-neutralidade. A permuta iónica envolve especialmente metais, enquanto a adsorção envolve também a remoção de compostos orgânicos e nutrientes (e.g. Na, Mg, N e P).

A CTC tem grande influência neste mecanismo. Embora as frações orgânicas e inorgânicas de um solo sejam responsáveis pela sua capacidade de permuta catiónica, a fração argilosa assume normalmente uma maior importância devido ao facto de existir em concentração mais elevada que as outras frações (Fiúza, 2002). As argilas têm uma CTC muito mais elevada que as restantes partículas inorgânicas, devido à sua elevada área superficial com abundância de locais carregados negativamente, podendo ser 1000 vezes superior à da areia (Fiúza, 2002), como se pode observar no Quadro 3.3.

Quadro 3.3 - CTC e superfície específica dos principais minerais de argila (adaptado de Ramísio, 2007)

Mineral ou partícula	Superfície específica <sup>(2)</sup> (m <sup>2</sup> /g)	CTC <sup>(1)</sup> (cmol/kg ou meq/100g)
Caulinite	10 – 20	3 – 15
Illite	70 – 120	10 – 40
Clorite	79 – 150	10 – 40
Vermiculite	300 – 500	100 – 150
Esmectite	700 – 800	60 – 150
Silte	<1	Muito pequena
Areia fina	<0,1	Muito pequena
Areia grossa	<0,01	Muito pequena

<sup>(1)</sup> Grim (1968); <sup>(2)</sup> Russell (1973); Bohn *et. al.*, (1979)

A permuta iónica depende fortemente do pH. Se o pH for inferior a 7 os iões de hidrogénio (H<sup>+</sup>) substituirão os catiões metálicos, sendo esta permuta tanto maior quanto mais baixo for o pH. Quando o pH aumenta, os hidrogeniões são mais facilmente deslocados e a capacidade de permuta aumenta. A reação de permuta é reversível e o solo pode libertar catiões, que estavam adsorvidos, para a água subterrânea, devido a alterações no pH. Quando a capacidade de permuta do solo está satisfeita este não pode captar mais catiões e a água pode transportá-los sem qualquer retardação (Fiúza, 2002).

### 3.3.3. Complexação e precipitação

A complexação ou quelatação envolve a formação de uma ligação coordenada entre um cátion metálico e um ligando, envolvendo a formação de complexos solúveis, com carga ou neutros, entre os íons metálicos e os aniões inorgânicos ou orgânicos dissolvidos (Leitão, 2002). Os ligandos podem ser inorgânicos, como o hidróxido ou o carbonato, ou orgânicos. Os ligandos orgânicos são normalmente formados a partir do ácido húmico e podem existir em quantidades tais que originam elevada quantidade de complexos extremamente estáveis cuja ligação só pode ser quebrada a valores muito baixos ou muito elevados de pH.

A complexação de compostos solubilizados leva à formação de compostos de maior dimensão que acabam por precipitar, sendo estes removidos da fase líquida. A complexação e precipitação de compostos dependem das condições do meio (*e.g.* pH, potencial redox, temperatura e massa do elemento químico) (Knox *et al.*, 1993 em Leitão, 2002). A maior parte dos metais precipita como hidróxidos em meios alcalinos. No entanto, o aumento do pH aumenta a solubilidade de metais anfotéricos tais como o níquel (Fiúza, 2002). A precipitação está diretamente relacionada com a solubilidade da substância no fluido, logo depende da concentração do poluente e de outras substâncias na solução, sendo também influenciada pela temperatura (Yong, 1992; em Borges, 1996).

Diversos autores analisaram a distribuição de metais pesados através de processos de extração química sequencial (Harrisson *et al.*, 1981, citado em Ramísio, 2007) tendo chegado à conclusão de que os carbonatos e os óxidos de Fe-Mn são os compostos que retêm preferencialmente o Pb, Cd e Zn, enquanto para o Cu as fases orgânica e residual são mais importantes (Leitão, 2002). A precipitação pode ocorrer tanto na superfície dos grãos sólidos como na água dos poros, onde as substâncias precipitadas permanecem em suspensão. Nos mecanismos de transporte de poluentes, assume-se que a precipitação ocorre quando há transferência do soluto para a interface líquido-sólido, resultando na acumulação de uma nova substância que forma uma nova fase sólida solúvel (Yong, 1992 em Borges, 1996).

### 3.3.4. Biodegradação

As reações de biodegradação mais importantes ocorrem no biofilme que se desenvolve na superfície dos grãos de solo, devido à fácil adesão de microrganismos à superfície dos grãos do solo. Normalmente, a colonização é maior nas zonas mais próximas da superfície, onde o oxigénio é mais abundante. O biofilme altera os poluentes orgânicos e inorgânicos que passam na solução líquida, porque se dá a sua difusão para o interior do biofilme. Este biofilme é constituído por microrganismos como bactérias, algas e protozoários que segregam várias enzimas que são responsáveis pela remoção de compostos, de acordo com o ambiente bioquímico existente no solo e que pode ser aeróbio (presença de oxigénio molecular),

anóxico (presença de oxigênio na forma de NO<sub>x</sub> e SO<sub>x</sub>) e anaeróbio (ausência de oxigênio) e de acordo com os compostos existentes.

A atividade microbiológica num sistema de filtração biológica depende de fatores como as características das águas residuais (fontes de carbono orgânico e de nutrientes, presença de compostos inibidores e patogênicos), volume disponível para reação, características do leito (e.g. tipo de material e suas propriedades, altura do leito e índice de vazios) e da biomassa, velocidade de escoamento, carga hidráulica, temperatura, pH e oxigênio dissolvido (OD). Estes fatores influenciam o transporte e reação de compostos presentes em solução e conseqüentemente, a capacidade de tratamento do sistema (Albuquerque, 2003). O biofilme pouco ativo, isto é, a biomassa que se vai desprendendo ou sendo removida pelo escoamento, pode contribuir para a colmatação do leito, em especial em áreas onde a velocidade de escoamento é mais baixa (Silva, 2013).

A maior parte da remoção carbonada ocorre por via aeróbia no biofilme presente nas superfícies sólidas do leito (Grady Jr. *et al.*, 1999). O oxigênio necessário para degradar aerobiamente a matéria orgânica é fornecido por difusão atmosférica na zona de alimentação e através do meio poroso. Nas zonas anaeróbias do leito, o carbono orgânico é removido por desnitrificação ou por processos fermentativos. A remoção carbonada tem sido estudada em filtros biológicos laboratoriais, através da utilização de compostos orgânicos simples com efluente sintéticos à base de acetato ou glucose. As experiências têm-se destinado, de um modo geral, a facilitar a compreensão dos mecanismos envolvidos na remoção carbonada em águas residuais ou águas poluídas (Silva, 2010).

As reações que envolvem a remoção de matéria orgânica podem produzir ou consumir alcalinidade, de acordo com o predomínio de reações químicas que produzam ou consumam, fundamentalmente, íões hidrogeno carbonato (HCO<sup>3-</sup>) e hidroxilo (OH<sup>-</sup>), que provocam o aumento ou a diminuição do pH. De acordo, com Tchobanoglous *et al.* (2003) os microrganismos apresentam taxas de crescimento mais elevadas no intervalo 6 a 8, podendo deste modo, a variação de pH afetar a atividade dos mesmos.

O azoto pode apresentar-se na forma de azoto orgânico e inorgânico (N-NH<sub>4</sub>, N-NO<sub>2</sub>, N-NO<sub>3</sub>, N-N<sub>2</sub>O e N<sub>2</sub>). Numa água residual doméstica não tratada, cerca de 60% do azoto está na forma orgânica e 40% na forma amoniacal, sendo as concentrações de nitrito e nitrato praticamente nulas (Albuquerque, 2003). Todas estas formas de azoto são bioquimicamente convertíveis e fazem parte do ciclo do azoto. Os mecanismos de remoção de azoto em sistemas filtrantes como o solo são essencialmente a volatilização, amonificação, nitrificação e desnitrificação (Silva, 2010).

A nitrificação (oxidação do amónio a nitrito e posteriormente a nitrato) consome alcalinidade que, de acordo com Grady Jr. *et al.* (1999) se traduz em cerca de 7,2 mg CaCO<sub>3</sub> por mg de

azoto amoniacal oxidado. O conseqüente abaixamento de pH pode diminuir consideravelmente as taxas de crescimento de espécies nitrificantes, como as pertencentes aos géneros *Nitrosomonas spp.* e *Nitrobacter spp.*, que são sensíveis a valores no intervalo 6,5 a 9. A desnitrificação (redução de nitrato a nitrito e posteriormente a formas de azoto gasoso), contribui para a produção de alcalinidade em cerca de 3 mg CaCO<sub>3</sub> por mg de azoto associado ao ião nitrato reduzido, e conseqüentemente, manifesta-se numa subida do pH.

Deste modo, a variação de pH resulta da predominância de mecanismos que consomem alcalinidade, como a nitrificação, ou que a produzem, como a desnitrificação, que, por sua vez, dependem da variação de fatores como o tipo de substrato presente no meio, temperatura, OD, bem como a presença de substâncias inibitórias. Em meios onde a concentração de oxigénio é superior a 2 mg/L observa-se, em geral, consumo de alcalinidade, por ser mais significativo o processo de nitrificação, sendo comum o abaixamento do pH. Da combinação dos efeitos dos vários mecanismos resulta, em geral, a tamponização do meio que, ao manter o pH próximo de 7, favorece o rendimento global do sistema (Albuquerque, 2003).

A descoberta de novos mecanismos (*e.g.* oxidação autotrófica anaeróbia de amónio ou redução heterotrófica aeróbia de nitrato) tem tido mais relevância nos últimos anos (Paredes *et al.* (2007)). Albuquerque *et al.* (2009), utilizando um biofiltro de leito submerso anaeróbio, observaram uma remoção elevada de amónio e nitrato que não pode ser explicada estequiometricamente pelos mecanismos convencionas de nitrificação e desnitrificação.

# Capítulo 4: Materiais e Métodos

## 4.1. Plano Experimental

O Plano Experimental incluiu 5 fases experimentais de ensaios (Quadro 4.1) para avaliar a capacidade reativa do solo na remoção de compostos poluentes típicos de ART, nomeadamente:

- Ensaios de sorção em *batch* (I) para avaliar a remoção mássica de metais e definir a cinética de reação e as isotérmicas de sorção num curto espaço de tempo (até 24 h);
- Ensaios de sorção em coluna alimentada de forma descontínua (II) e contínua (IV) para avaliar a sorção de metais ao longo de 1 mês com tempos de retenção diferentes;
- Ensaios de biodegradação em coluna alimentada de forma descontínua (III) e contínua (V) para avaliar a remoção biológica de matéria orgânica (ião acetato), formas de azoto (iões amónio e nitrato) e fósforo (ião fosfato) ao longo de 1 mês com tempos de retenção diferentes.

Quadro 4.1 - Síntese das Fases Experimentais

Fase Experimental	Tipo de Ensaios	Alimentação	Objetivo de estudo
I	Batch	–	Sorção de metais pesados
II	Coluna	Descontínuo	Sorção de metais pesados
III	Coluna	Descontínuo	Biodegradação de matéria orgânica, azoto e fósforo
IV	Coluna	Contínuo	Sorção de metais pesados
V	Coluna	Contínuo	Biodegradação de matéria orgânica, azoto e fósforo

## 4.2. Caracterização do Solo Residual

O solo residual granítico utilizado nos ensaios foi recolhido num terreno da Quinta Gonçalo Martins (Marmeleiro, Guarda), numa área previamente identificada como adequada para a infiltração de ART da ETAR de Vila Fernando, no âmbito do trabalho realizado por Silva (2011). Após a recolha das amostras, efetuou-se uma inspeção e seleção do solo deixando-o a secar durante um longo período de tempo (Figura 4.1).



a)



b)

**Figura 4.1** - Solo residual granítico: a) Recolha de solo no local de origem. b) Preparação do solo para os ensaios em laboratório

Após a secagem do solo em laboratório, foram determinadas as seguintes características:

- Composição química por espectroscopia de energia dispersiva (SEM/EDS) (Hitachi, modelo S-2700; RONTEC, EUA), realizada no Centro de Ótica da UBI.
- Composição mineralógica através da difração de raios X (DRX) num equipamento Rigaku (DMAX III/C, EUA), realizada no Centro de Ótica da UBI.
- Análise granulométrica de acordo com o procedimento descrito no ponto 2.5.2.
- Limites de consistência, como descrito no ponto 2.5.3.
- Densidade das partículas (Gs) utilizando o método do picnómetro apresentado no ponto 2.5.5.
- Porosidade do solo ( $n$ ), índice de vazios ( $e$ ) e peso volúmico ( $\gamma$ ) de acordo com os procedimentos descritos por Cavaleiro (2001) e Duarte (2002), tal como referido nos pontos 2.5.6, 2.5.7, e 2.5.8 respetivamente.
- Superfície específica das partículas de solo através do equipamento Beckman Coulter (modelo LS200, EUA) no Laboratório dos Materiais do Departamento de Eletromecânica da UBI, como descrito no ponto 2.5.10.

### 4.3. Ensaios de Sorção

Os ensaios de sorção (Fases Experimentais I, II e IV) pretenderam avaliar o potencial do solo residual granítico para remover os metais pesados comuns numa água residual. Foram seleccionados os metais pesados crómio (Cr), cobre (Cu) e zinco (Zn), por serem os que apresentavam concentração mais elevada na monitorização efetuada por Silva (2011).

### 4.3.1. Fase Experimental I - Ensaios de sorção em *batch*

Para os ensaios de sorção em *batch* foram utilizadas soluções concentradas de 1 g/l de cromato de potássio ( $K_2CrO_4$ ), sulfato de cobre ( $CuSO_4$ ) e cloreto de zinco ( $ZnCl_2$ ), para estudar o comportamento dos íons metálicos  $Cr^{3+}$ ,  $Cu^{2+}$  e  $Zn^{2+}$ , respectivamente, que são as formas que ficam em solução. A referência à remoção de Cr, Cu e Zn ou de “metais” estará associada àqueles três íons. Os ensaios em *batch* foram divididos em duas séries, uma para estudar o estudo da cinética de reação e outra para o estudo das isotérmicas de sorção.

#### 4.3.1.1. Estudo da cinética de reação

Para o estudo da cinética de reação, foram utilizadas soluções aquosas de  $K_2CrO_4$ ,  $CuSO_4$  e  $ZnCl_2$ , diluídas das soluções concentradas, com as seguintes concentrações teóricas ( $C_i$ ): 0, 3, 6 e 10 mg/l. Colocaram-se, em quatro recipientes de 500 ml para cada metal, amostras de 5 g de solo. A cada recipiente foram adicionadas 200 ml de solução aquosa de metal com as concentrações  $C_i$  pretendidas, garantindo-se que, no final da operação, estariam formadas as condições de equilíbrio entre solutos (metais) e sorvente (solo). Os recipientes foram agitados por 24 horas, tendo sido retiradas amostras líquidas aos tempos 0, 0,25, 0,75, 2, 5 e 24 horas para determinação dos seguintes parâmetros: pH, temperatura e concentração de metal dissolvido (*i.e.* 12 ensaios e 60 amostragens no total).

#### 4.3.1.2. Estudo das isotérmicas de sorção

Para o estudo das isotérmicas de sorção, foram utilizadas soluções aquosas de  $K_2CrO_4$ ,  $CuSO_4$  e  $ZnCl_2$ , com as seguintes concentrações teóricas ( $C_i$ ): 0, 3, 6 e 10 mg/l. Colocaram-se, em quatro recipientes de 500 ml (para cada metal), amostras de 1 g de solo. A cada recipiente foram adicionadas 200 ml de solução aquosa de metal com as concentrações  $C_i$  pretendidas, garantindo-se que, no final da operação, estariam formadas as condições de equilíbrio entre sorventes e solutos. Os recipientes foram agitados por 24 horas, tendo sido retiradas amostras líquidas aos tempos 0 e 24 horas para determinação dos seguintes parâmetros: pH, temperatura e concentração de metal dissolvido. Repetiram-se os ensaios para 5 g e 10 g de solo (*i.e.* 36 ensaios e 72 amostragens no total).

#### 4.3.1.3. Equipamento experimental

O equipamento experimental utilizado na Fase Experimental I, consistiu num agitador mecânico Flask Shaker SF1 da Stuart Scientific (Inglaterra) (Figura 4.2). Nos ensaios realizados para o estudo da cinética e isotérmicas de sorção o equipamento foi calibrado de modo a promover uma rotação constante e igual a 120 oscilações por minuto, que são próximas das utilizadas por Ruan & Gilkes (1995), que foi de 120 ciclos por minuto.



Figura 4.2 - Equipamento utilizado nos ensaios de sorção em *batch* da Fase Experimental I.

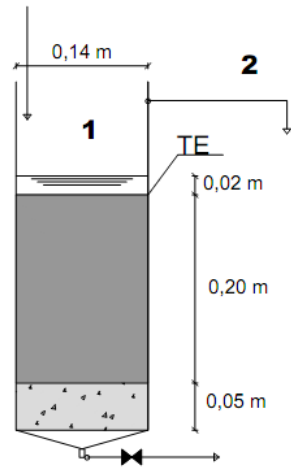
### 4.3.2. Fase Experimental II - Ensaios descontínuos de sorção em coluna

Para os ensaios de sorção em coluna com alimentação descontínua foram utilizadas as soluções sintéticas de  $K_2CrO_4$ ,  $CuSO_4$  e  $ZnCl_2$  da Fase Experimental I. A operação do filtro foi realizada em modo *descontínuo*, incluindo fases de enchimento com a solução de alimentação, reação durante 3,5 dias, drenagem e recolha de amostras para análise (ciclo de enchimento-reação-drenagem), tal como sugerido por Opoku (2007). O volume necessário para o meio de enchimento ficar submerso foi de aproximadamente 2 l e o peso do material de enchimento utilizado foi de 5358,8 g (solo residual e camada de areia). A massa de solo foi de 4467,4 g. Cada ensaio teve a duração de 8 ciclos de enchimento-reação-drenagem, perfazendo um total de 28 dias.

A solução de alimentação incluiu soluções sintéticas dos 3 metais com concentração de 5 mg/l para cada metal. Foram recolhidas amostras da solução de alimentação, no início (afluente) e final de cada ciclo (efluente), para determinação das respectivas concentrações iniciais e finais de cada metal, temperatura e pH. As soluções de alimentação foram preparadas para os vários ciclos.

#### 4.3.2.1. Descrição do filtro e do meio de enchimento

Para a realização da Fase Experimental II foi utilizado um protótipo laboratorial, constituído por um filtro vertical de fluxo descendente, construído em tubo de vidro acrílico, de seção circular, com 42 cm de altura por 14 cm de diâmetro. A área superficial do filtro era de  $0,0154 \text{ m}^2$ . (Figuras 4.3 e 4.4).



**Legenda:**

1 - Coluna com solo residual

2 - Descarga de emergência

TE - Topo de enchimento

■ Solo Residual

▨ Areia

⌘ Válvulas de seccionamento

Figura 4.3 - Representação esquemática do filtro (coluna laboratorial)



a)



b)

Figura 4.4 - Coluna em operação: a) vista da coluna após montagem; b) enchimento da coluna nos ensaios em descontínuo.

O meio de enchimento ocupou uma altura total de 25 cm e era constituído por duas camadas distintas: uma inferior com 5 cm, constituída por areia monogranular, que correspondeu um volume de enchimento de 0,77 l e 891,4 g de peso, e outra superior com 20 cm constituída por solo residual, a que correspondeu um volume de 3,08 l e 4467,4 g de peso, cujas características são descritas no ponto 4.2. Optou-se por uma altura de 20 cm de solo residual, porque, de acordo com Essandoh *et al.* (2011), a remoção mais significativa de poluentes

ocorre nos primeiros 10 cm de solo, tendo sido duplicada esta altura para avaliar a remoção de carga residual numa profundidade maior. O filtro tinha uma área útil de 0,0063 m<sup>2</sup>, um volume útil de 1,6 l (n = 0,41), e esteve todo submerso, tendo a altura de lâmina líquida estado cerca de 2 cm acima do topo do enchimento (TE). A camada inferior de areia monogranular foi prevista como um meio para a proteção da camada superior devido a evitar a saída de finos e perturbação do escoamento no solo junto à saída.

#### 4.3.3. Fase Experimental IV - Ensaios contínuos de sorção em coluna

Para os ensaios de sorção em coluna com alimentação contínua foram utilizadas as soluções diluídas de K<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>, CuSO<sub>4</sub> e ZnCl<sub>2</sub> da Fase Experimental I e o filtro em coluna da Fase Experimental II, tendo a operação mudado para alimentação em contínuo, como apresentado na Figura 4.5 e Figura 4.6.

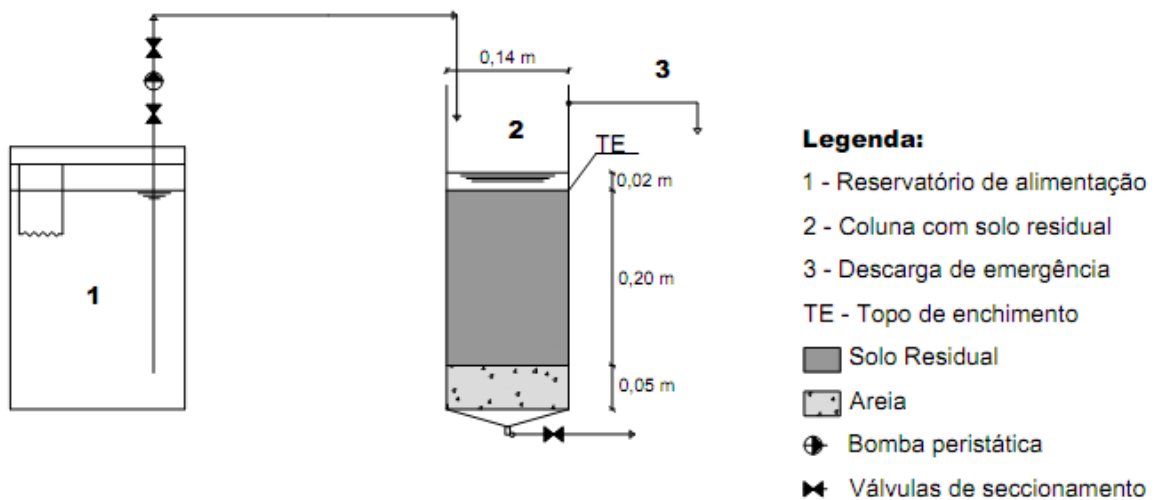


Figura 4.5 - Representação esquemática do filtro da Fase Experimental IV.



a)



b)

Figura 4.6 - Pormenores da coluna em funcionamento: a) Conjunto constituído pelo sistema de alimentação e coluna. b) Pormenor da coluna com solo residual granítico em alimentação contínua.

A preparação do afluente, com concentrações iguais à da Fase Experimental II, foi realizado para vários dias em função do caudal de operação e foi mantida numa arca refrigeradora OLITREM ARV 400 SC PV (Portugal) a 4°C para não se alterar. O sistema de alimentação do filtro incluía um sistema de tubos em *Ismaprene* de diâmetro variável, válvulas antirretorno e uma bomba peristáltica ISMATEC MCP CA4 (Suíça) para enviar o afluente para a entrada do leito filtrante a um caudal de 0,36 l/d (*i.e.* com uma carga hidráulica de 0,0571 m/d sobre a área total), o que correspondeu um tempo de retenção hidráulico de 4,4 d, que está de acordo com os valores utilizados por Salah *et al.* (2009). Foram recolhidas amostras do afluente e efluente a cada 3,5 dias, para determinação das concentrações iniciais e finais de metais, temperatura e pH, perfazendo um total de 28 dias (8 ciclos).

#### 4.4. Ensaios de Biodegradação

Os ensaios de biodegradação pretenderam avaliar o potencial do solo para remover matéria orgânica e nutrientes comuns numa ART. Estes ensaios foram realizados em duas fases experimentais: na Fase Experimental III foram realizados ensaios em coluna com alimentação descontínua, e na Fase Experimental V foram realizados ensaios em coluna com alimentação contínua. Em ambos os casos, a razão solo/liquido foi mais elevada que nos ensaios da Fase Experimental I.

#### 4.4.1. Fase Experimental III - Ensaio descontínuo de biodegradação em coluna

Nestes ensaios foi utilizado uma solução sintética, à semelhança do usado por Albuquerque (2003), Oliveira (2008), Bandeiras (2006) e Castanheira e Silva (2013), que incluiu como fonte de carbono o acetato de sódio tri-hidratado ( $\text{CH}_3\text{COONa}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ), como fontes de azoto o cloreto de amónio ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ ) e o nitrato de potássio ( $\text{KNO}_3$ ), como fonte de fósforo o hidrogeno fosfato di-potássico tri-hidratado ( $\text{K}_2\text{HPO}_4\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ), soluções de oligoelementos, cloreto de férrico, sulfato de magnésio, cloreto de cálcio e tampão, de acordo com as proporções base utilizadas e composição indicadas no Quadro 4.2. A aplicação das proporções indicadas garantiu a manutenção de uma relação mínima entre o carbono e os nutrientes azoto e fósforo, indispensável para a atividade microbiológica.

As soluções de acetato de sódio, cloreto de amónio, nitrato de potássio e hidrogeno fosfato di potássico eram preparadas de forma concentrada, sendo diluídas de acordo com as cargas pretendidas. As cargas utilizadas foram semelhantes às observadas por Amado (2007) e Silva (2011), até 150 mg CQO/l, 30 mg N- $\text{NH}_4$ /l, 10 mg N- $\text{NO}_3$ /l e 10 mg P- $\text{PO}_4$ /l, que acabam por ser típicas de efluentes domésticos de tratamento secundário (*i.e.* de ART).

Quadro 4.2 - Soluções usadas para preparar a solução de alimentação

Solução	Composição	Concentração (g/l)	Volume usado na alimentação (ml/l)
Sulfato de magnésio	$\text{MgSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$	22,50	1
Cloreto de cálcio	$\text{CaCl}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$	36,43	1
Cloreto de ferro (III)	$\text{FeCl}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$	0,25	1
Oligoelementos	$\text{MnSO}_4\cdot 4\text{H}_2\text{O}$	0,04	1
	$\text{H}_3\text{BO}_3$	0,06	
	$\text{ZnSO}_2\cdot 7\text{H}_2\text{O}$	0,04	
	EDTA	0,0555	
	$\text{FeCl}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$	0,0445	
	$(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$	0,032	
Acetato de sódio (80 g C/l)	$\text{CH}_3\text{COONa}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$	453,60	1,45
Cloreto de amónio (20 g N/l)	$\text{NH}_4\text{Cl}$	76,41	1,5
Nitrato de potássico (20 g N/l)	$\text{KNO}_3$	144,3	0,7
Hidrogeno fosfato di-potássico (20 g P/l)	$\text{K}_2\text{HPO}_4\cdot 3\text{H}_2\text{O}$	147,1	0,7

As soluções de alimentação eram preparadas no dia de cada alimentação do ciclo para evitar a sua biodegradação. Antes de se iniciar a Fase Experimental III, o filtro foi coberto com um pano preto para evitar a fotodegradação.

Na Fase Experimental III utilizou-se o filtro descrito em 4.3.2.1. e as cargas que constam no Quadro 4.2. Previamente à drenagem total do filtro e substituição da alimentação, que se realizava aproximadamente cada 3,5 dias, procedeu-se à recolha de amostras à entrada do filtro e no ponto de saída, para a medição de pH, OD, temperatura e determinação da CQO, N-NH<sub>4</sub>, N-NO<sub>3</sub> e P-PO<sub>4</sub>. O tempo de retenção hidráulico foi de 3,5 dias.

#### **4.4.2. Fase Experimental V - Ensaios contínuos de biodegradação em coluna**

Nos ensaios de biodegradação da Fase Experimental V, foi utilizado uma solução sintética igual à da Fase Experimental III. A operação do filtro foi semelhante à descrita em 4.3.3. para a Fase Experimental IV. A preparação do afluente, com concentrações idênticas à da Fase Experimental III, foi realizada para vários dias em função do caudal de operação. O sistema de alimentação do filtro é tudo igual ao descrito na Fase Experimental IV.

Foram recolhidas amostras do afluente e efluente a cada 3,5 dias, para análise e determinação das respetivas concentrações iniciais e finais, e medição da temperatura, pH, OD e determinação da CQO, N-NH<sub>4</sub>, N-NO<sub>3</sub> e P-PO<sub>4</sub>, perfazendo um total de 28 dias (8 ciclos). O tempo de retenção hidráulico foi de 4,4 dias.

A fim de evitar o desenvolvimento de biofilme no sistema de alimentação, que poderia reduzir as cargas afluentes ao sistema de filtração, em todos os ensaios em contínuo (Fases IV e V), a tubagem foi substituída a cada três dias durante a preparação do afluente e era lavada e mantida durante 3 dias numa solução de ácido clorídrico diluído a pH inferior a 2.

#### **4.4.3. Métodos analíticos**

Para a medição do pH e temperatura foi utilizada uma sonda Sen Tix 41 ligada a um medidor multiparamétrico Multi 340i, ambos da marca WTW (Alemanha). A medição de OD realizou-se com o mesmo medidor e uma sonda OxiCall 325 da WTW.

Foram utilizadas cuvets-teste e um espectrofotómetro de visível (340 nm a 900 nm) DR 3900 com tecnologia de raio de referência (RBT) da HACH LANGE (Alemanha) para determinação da

CQO, N-NH<sub>4</sub>, N-NO<sub>3</sub> e P-PO<sub>4</sub>. Utilizaram-se as cuvetes-teste LCI 400 (0-1000 mg CQO/l) e LCK 414 (5-60 mg CQO/l) para a determinação de CQO, cujo método incluiu uma oxidação com dicromato de potássio, de acordo com a norma DIN 38409-H41.

As determinações de N-NH<sub>4</sub> e de N-NO<sub>3</sub> foram realizadas, respetivamente, através da utilização das cuvetes-teste LCK 303 (2-47 mg N-NH<sub>4</sub>/l) e LCK 304 (0,015-2 mg N-NH<sub>4</sub>/l), de acordo com o procedimento da norma DIN 38406 E5-1, e da utilização das cuvetes-teste LCK 339 (0,23-13,5 mg N-NO<sub>3</sub>/l) e LCK 340 (5-35 mg N-NO<sub>3</sub>/l), de acordo com os procedimentos das normas DIN 38405 D9-2. A determinação de P-PO<sub>4</sub> foi realizada através da utilização da cuvete-teste LCK 348 (0,5-5,0 mg P-PO<sub>4</sub> /l), de acordo com os procedimentos das normas DIN 38405 D11-4.

A determinação de metais foi efetuada através de um espectrofotómetro de absorção atómica GBC-906 (Austrália), de acordo com a norma ISO 15586:2003.

# Capítulo 5: Resultados e Discussão

## 5.1. Propriedades do solo

A composição química é apresentada no Quadro 5.1., podendo observar-se que os óxidos de alumínio, ferro e silício representam a maior parte da sua composição em óxidos, o que é compatível com o observado noutros solos residuais graníticos da região da Guarda, nomeadamente nos estudos de Rodrigues (2003). No que respeita ao perfil do solo, a relação  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  é de 2,46 o que indica, de acordo com Duarte (2002), que solo é muito alterado.

Quadro 5.1 - Composição química do solo residual granítico em estudo.

Composição Química	Na <sub>2</sub> O	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	K <sub>2</sub> O	CaO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Solo residual (% mássica)	0,95	26,03	64,09	6,2	0	2,73

O espectro da composição mineralógica, obtida através da difração de raios X (DRX), é apresentado na Figura 5.1., indicando que o solo é constituído principalmente por quartzo, moscovite e ilite, sendo este último o grupo de argilas dominantes, o que é indicativo de um solo residual bastante alterado.

No Quadro 5.2. apresentam-se os resultados relativos à caracterização do solo natural e a Figura 5.2 mostra a sua curva granulométrica, tendo apenas sido utilizadas 3 frações granulométricas (para a argilas, siltes e areias), que perfazem 72% do total das frações do solo. No que respeita à classificação unificada, o solo pode ser classificado como uma areia bem graduada com silte SW (ASTM D2487, 2011), com uma percentagem elevada de areia e uma baixa percentagem de argila (menos de 5 %), o que torna adequado para aplicações com função de filtração, segundo Kallali *et al.* (2007). Apresenta índice de vazios e porosidade típicos de solos residuais graníticos, estando próximos dos valores observados por Duarte (2002), Rodrigues (2003) e Viana da Fonseca (1996) para solos com características similares. O valor da densidade das partículas sólidas está de acordo com o intervalo de valores apresentado por Matos Fernandes (2011), Rodrigues (2003), Viana da Fonseca (1996) e Duarte (2002) para solos residuais graníticos, como apresentado em 2.5.

A superfície específica da fração do solo com dimensão inferior a 2mm é de 2856 cm<sup>2</sup>/g, que corresponde à superfície específica das partículas de dimensão d<sub>10</sub>. A micrografia da Figura 5.3 permite observar a heterogeneidade do solo residual e que se encontra bastante alterado, embora não permita diferenciar os minerais constituintes. O peso volúmico determinado é

característico de solos residuais graníticos e próximo dos valores encontrados por Duarte (2002), Rodrigues (2003) e Pais e Gomes (2006) em solos da região da Guarda.

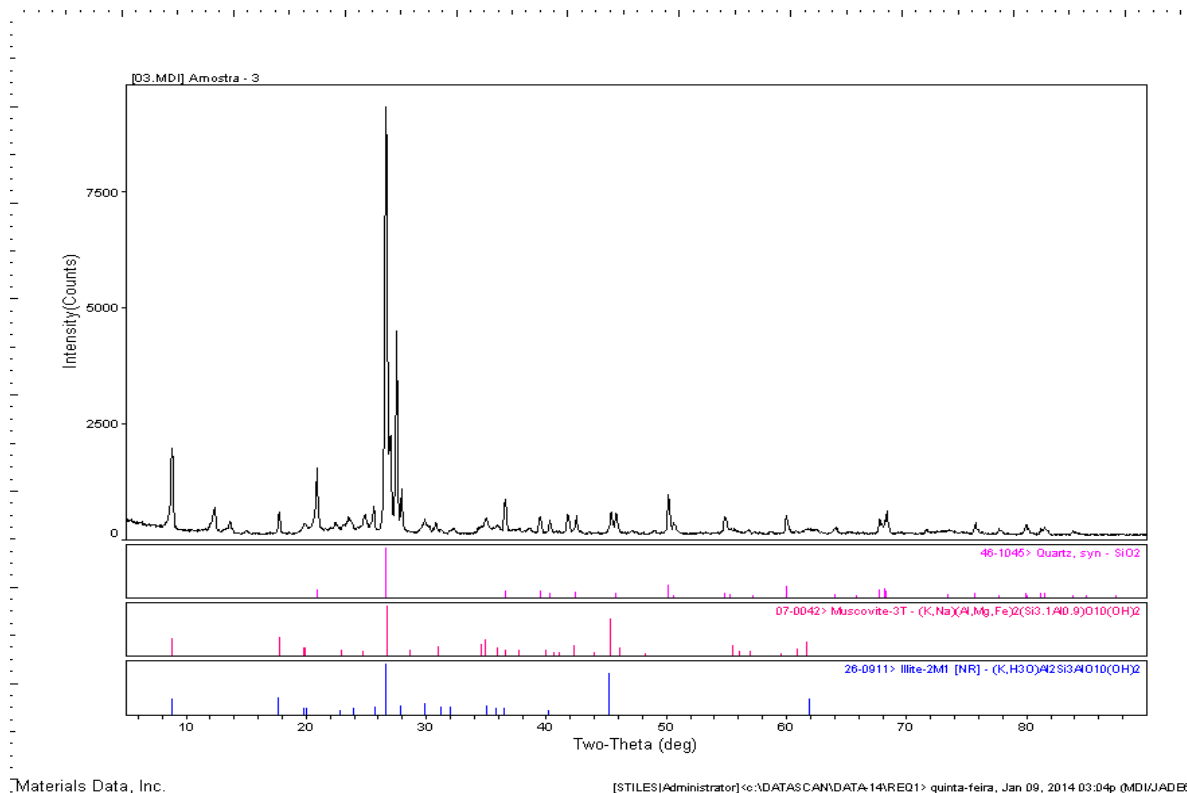


Figura 5.1 - Espectros DRX do solo residual granítico em estudo.

Quadro 5.2 - Caracterização geotécnica do solo residual granítico em estudo: parâmetros físicos e características de identificação.

Parâmetros	Valor
Fração de Argila ( $d < 0,002$ mm) (%)	4
Fração de Silte (0,002 - 0,06 mm) (%)	7
Fração de Areia (0,06 - 2 mm) (%)	61
Classificação Unificada	SW - SM (Areia bem graduada com silte)
Límite de Liquidez (WL, %)	29
Límite de Plasticidade (WP, %)	22
Índice de Plasticidade ( $I_p$ , %)	6
Densidade das Partículas ( $G_s$ )	2,65
Peso Volúmico Natural ( $\gamma_0$ , $\text{kN/m}^3$ )	16,2
Peso Volúmico Seco ( $\gamma_g$ , $\text{kN/m}^3$ )	15,4
Índice de Vazios ( $e$ )	0,69
Porosidade ( $n$ , %)	41

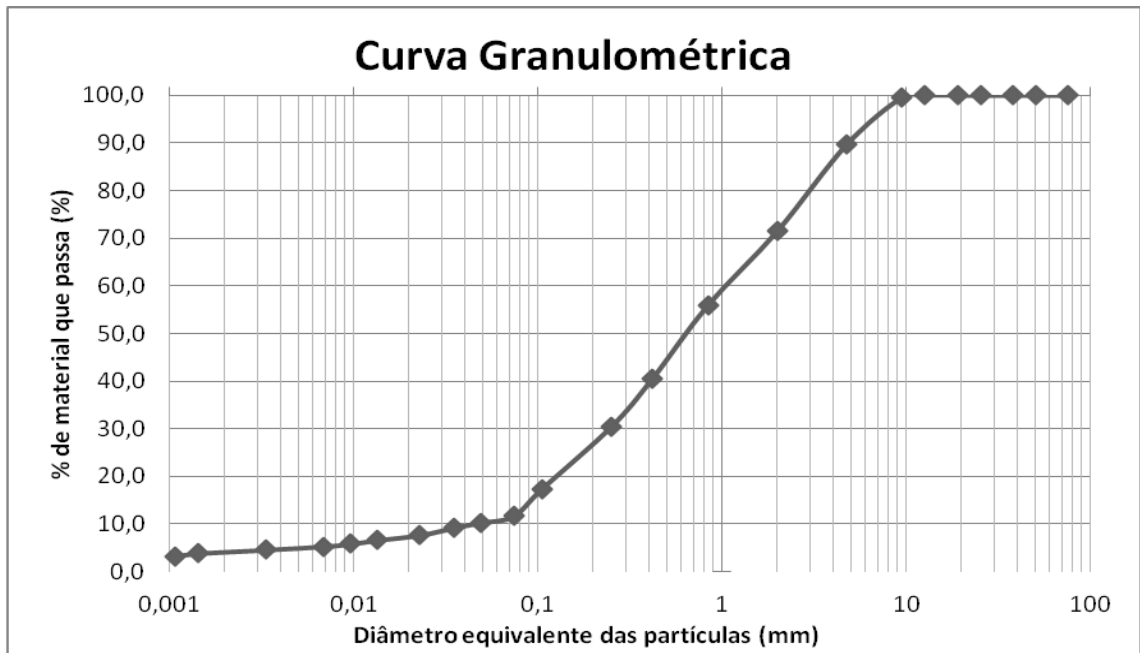


Figura 5.2 - Curva granulométrica do solo residual granítico em estudo.

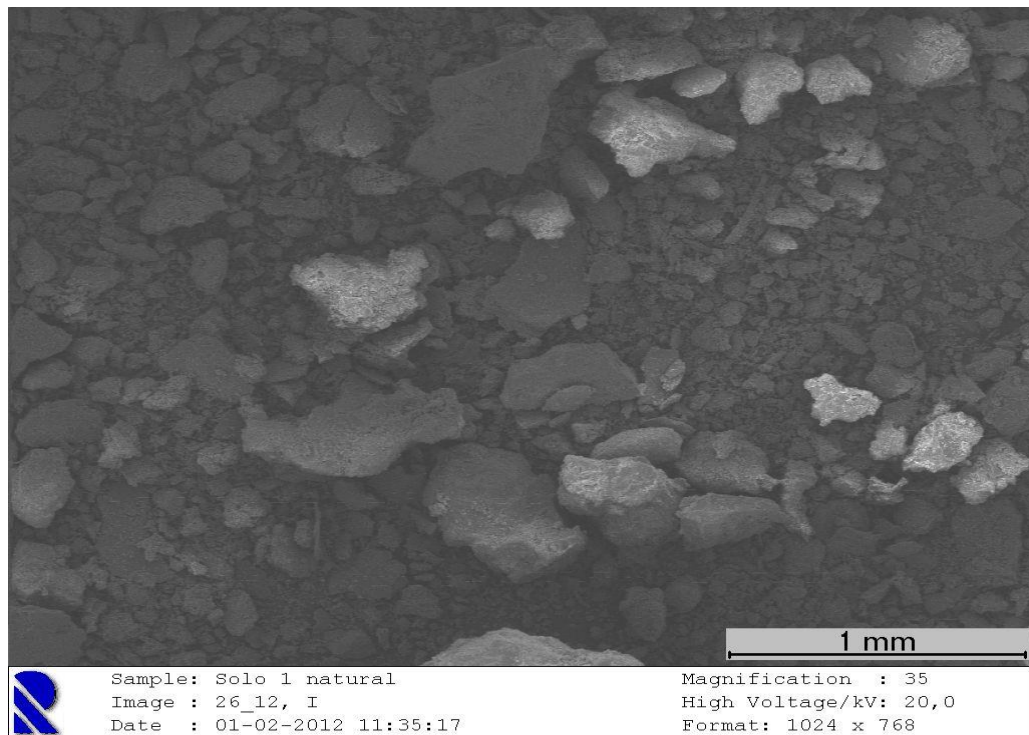


Figura 5.3 - Imagem microscópia SEM da amostra de solo residual granítico em estudo (ampliação de 35x)

## 5.2. Fase Experimental I - Ensaio de Sorção em *batch*

### 5.2.1. Cinética de reação

#### Crómio

No Quadro 5.3 apresentam-se os resultados dos ensaios realizados para o estudo da cinética de reação com a solução aquosa de Cr.

Quadro 5.3 - Resultado dos ensaios para o estudo da cinética de reação com crómio.

Parâmetros	Ci (teórico) (mg/l)	Tempo de ensaio (h)					
		0	0,25	0,75	2	5	24
C (mg/l)	0,0	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
pH		6,49	6,23	5,93	5,96	5,82	5,36
T (°C)		21,00	21,30	21,60	21,60	21,40	21,60
C (mg/l)	3,0	3,30	3,00	3,10	<b>2,80</b>	3,00	3,10
pH		6,71	5,71	5,50	5,43	5,51	5,14
T (°C)		21,10	21,40	21,60	21,60	21,60	21,80
C (mg/l)	6,0	6,30	6,40	6,10	<b>6,20</b>	6,10	6,00
pH		6,95	5,69	5,51	5,55	5,58	5,55
T (°C)		21,20	21,50	21,70	21,80	21,40	21,70
C (mg/l)	10,0	9,60	9,40	<b>9,00</b>	9,50	9,30	9,10
pH		7,12	6,00	5,69	5,63	5,55	5,54
T (°C)		21,10	21,30	21,40	21,60	21,60	21,90

Nota: a **negrito** apresentam-se as concentrações no equilíbrio

Na Figura 5.4 apresenta-se, para as diferentes Ci, a variação da temperatura e do pH ao longo das 24 horas do ensaio. Na Figura 5.5 e Figura 5.6 apresenta-se a variação da concentração de Cr e da eficiência de remoção (ER) do metal ao longo do tempo, respetivamente. A ER foi calculada através da Eq. (5.1).

$$ER = \left( \frac{C_0 - C_n}{C_0} \right) \times 100 \quad (5.1)$$

Onde  $C_0$  é a concentração inicial do metal (mg/l) e  $C_n$  é a concentração do metal no instante  $n$  (mg/l).

Através da análise da Figura 5.4, verifica-se que houve uma descida do pH logo nos primeiros 15 minutos, que se repetiu até às 24 horas de ensaio, sem ter havido remoção significativa de Cr (i.e., este abaixamento foi só devido à dissociação de iões  $H^+$  do complexo argiloso-coloidal). Analisando a Figura 5.5, verifica-se, para as três concentrações iniciais, que houve uma leve variação da concentração de Cr nos primeiros 45 minutos de ensaio até se ter atingido o equilíbrio, mantendo-se a concentração praticamente constante até final do

ensaio. A ER variou significativamente ao longo das primeiras 2 horas do ensaio para as três concentrações de Cr, acabando por estabilizar quando o equilíbrio foi atingido. A maior ER foi obtida para Ci de 3 mg/l para 2 horas de ensaio com 15,2%. Os valores de pH variaram entre 7,1 (início) e 5,5 (final).

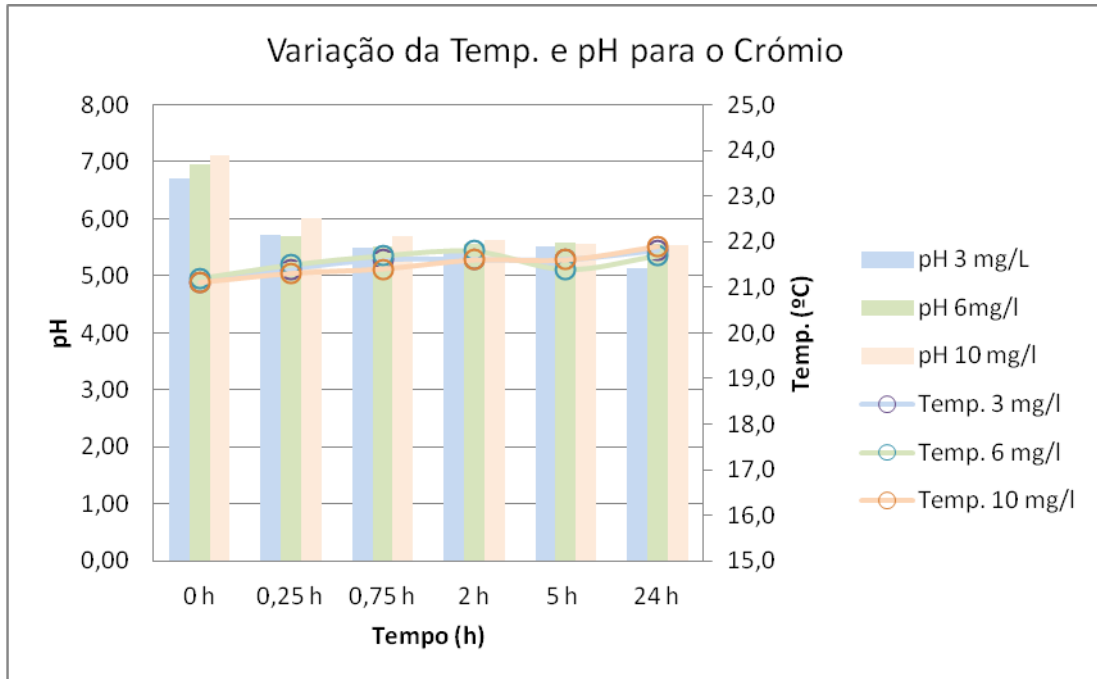


Figura 5.4 - Variação do pH e temperatura no tempo no ensaio da cinética de reação para o crómio.

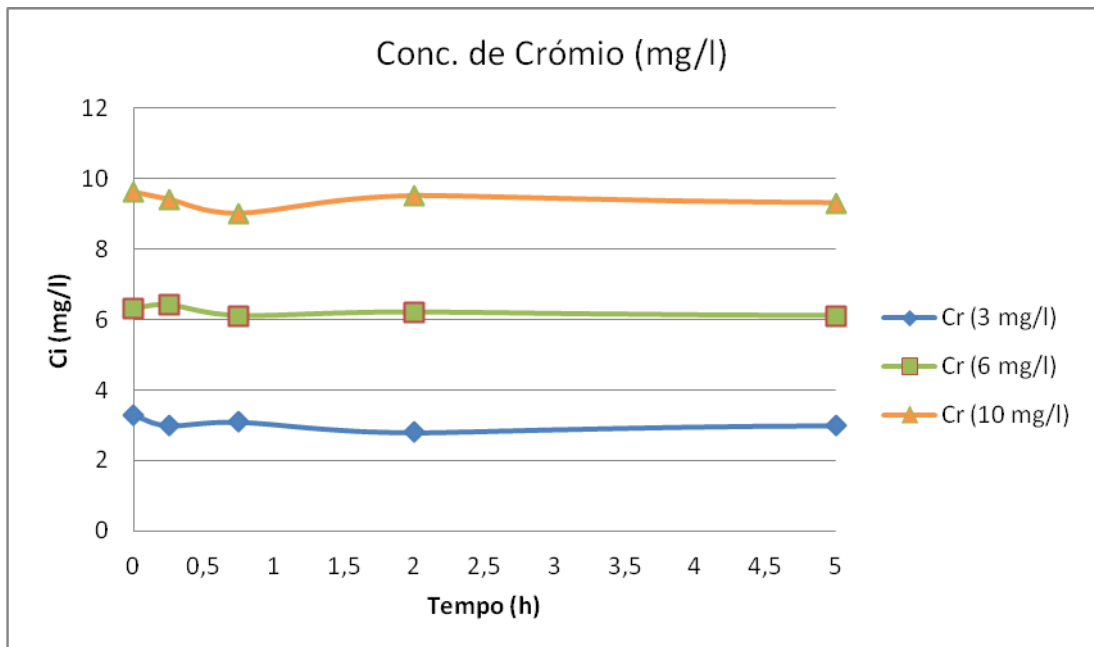


Figura 5.5 - Variação da concentração de crómio no ensaio de cinética de reação.

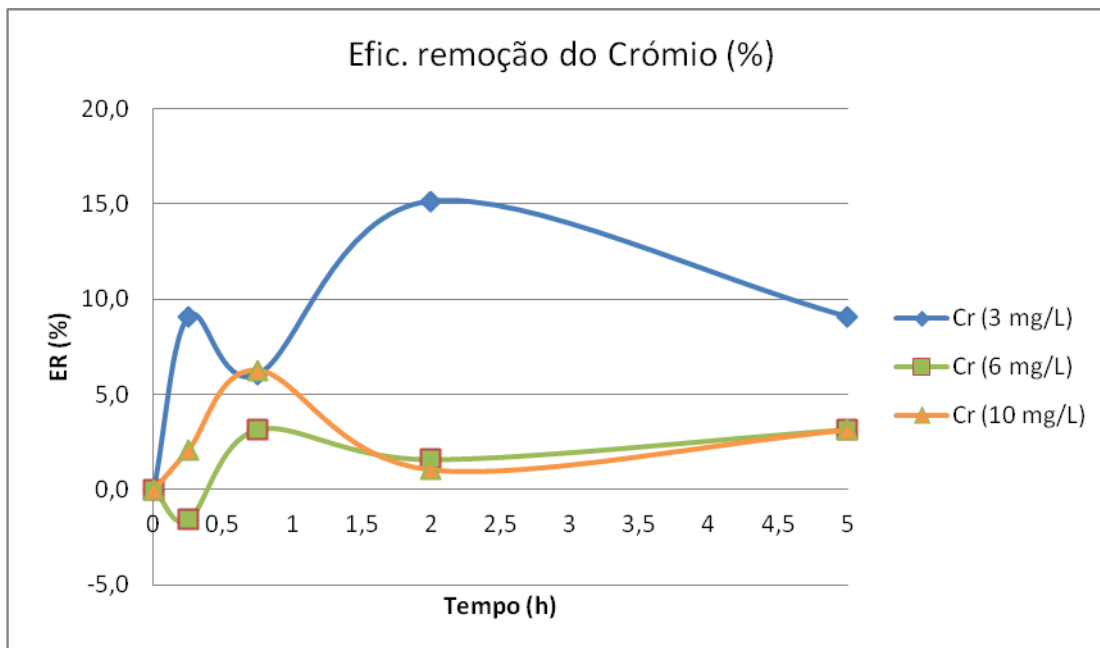


Figura 5.6 - Variação da eficiência de remoção no ensaio de cinética de reação para o crómio.

Na Figura 5.7 apresenta-se a variação no tempo da quantidade de metal sorvido por unidade de massa de sorvente ( $q_s$ ), por aplicação da Eq. (3.6), e que traduz, para cada instante, a massa de Cr retida em 1 grama de solo.

Para determinar a cinética da reação, utilizou-se o ajustamento paramétrico dos resultados experimentais aos modelos de pseudo-primeira ordem (Eq. (3.2)) e pseudo-segunda ordem (Eq. (3.5)), tendo sido utilizado o erro médio quadrático (Eq. (5.2)) como medida de avaliação do ajustamento (Albuquerque, 2003; Silva (2013)). Esta metodologia permitiu ajustar os valores das variáveis características dos modelos por minimização do somatório do quadrado da diferença entre os valores calculados pelo modelo e os valores experimentais.

Os resultados para o Cr apenas permitiram ajustar o modelo cinético de pseudo-primeira ordem, apresentando-se os resultados no Quadro 5.4 e as curvas simuladas na Figura 5.7.

$$\zeta MD = \sqrt{\frac{\sum [q_{sim} - q_{exp}]^2}{\sum [q_{exp}]^2}} \quad (5.2)$$

Onde  $\zeta MD$  é o erro médio quadrático,  $q_{exp}$  é a quantidade de metal removido obtida experimentalmente por unidade de massa de solo (mg/g) e  $q_{sim}$  é a quantidade de metal removida por unidade de massa de solo (mg/g) simulada pelo modelo cinético.

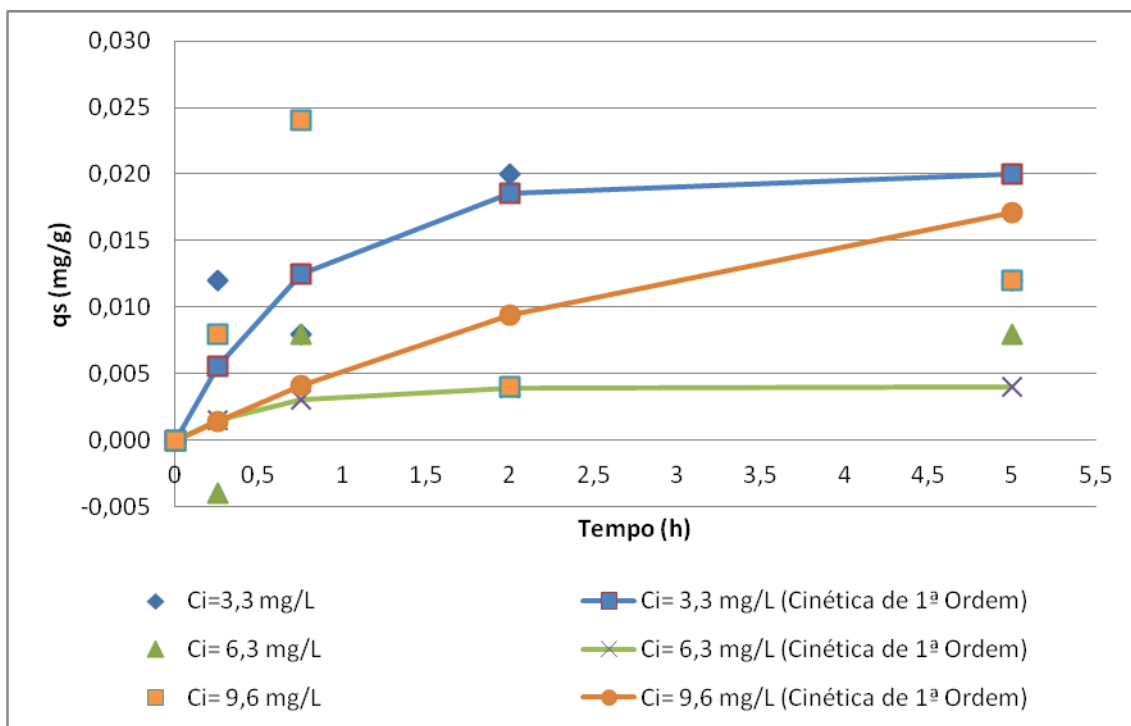


Figura 5.7 - Variação de  $q_s$  no tempo e curvas simuladas com o modelo cinético de pseudo-primeira ordem para o crómio.

Quadro 5.4 - Expressões para a cinética de reação do crómio.

Ci (mg/l)	Modelo	$\zeta_{MD}$
3,3	$\log(q_s - q_t) = \log 0,02 - \frac{1,3}{2,303} \times t$	0,411
6,3	$\log(q_s - q_t) = \log 0,004 - \frac{1,9}{2,303} \times t$	0,666
9,6	$\log(q_s - q_t) = \log 0,024 - \frac{0,25}{2,303} \times t$	0,786

Verifica-se assim que a capacidade de sorção no equilíbrio ( $q_s$ ) foi pouco significativa, tendo variado entre 0,020 mg Cr/g e 0,004 mg Cr/g para as concentrações selecionadas.

### Cobre

No Quadro 5.5 apresentam-se os resultados dos ensaios realizados para o estudo da cinética de reação com a solução aquosa de Cu.

Quadro 5.5 - Resultado dos ensaios para o estudo da cinética de reação com cobre.

Parâmetros	Ci (teórico) (mg/l)	Tempo de ensaio (h)					
		0	0,25	0,75	2	5	24
C (mg/l)	0,0	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
pH		6,45	6,33	5,91	5,78	5,62	5,30
T (°C)		21,3	21,40	21,50	21,70	21,50	21,80
C (mg/l)	3,0	2,10	0,20	0,20	<b>0,30</b>	0,20	0,20
pH		5,56	5,31	5,19	5,13	5,18	5,25
T (°C)		21,2	21,50	21,60	21,80	21,30	21,70
C (mg/l)	6,0	6,20	3,10	2,20	1,80	<b>1,50</b>	1,30
pH		5,34	4,91	4,87	4,91	4,85	5,01
T (°C)		20,90	21,20	21,50	21,40	21,30	21,70
C (mg/l)	10,0	10,40	6,50	3,20	1,10	<b>1,00</b>	1,00
pH		5,22	4,82	4,64	4,68	4,72	4,63
T (°C)		20,70	21,20	21,40	21,50	21,40	21,90

Nota: a **negrito** apresentam-se as concentrações no equilíbrio

Na Figura 5.8 apresenta-se, para as diferentes Ci, a variação da temperatura e do pH ao longo das 24 horas do ensaio. Nas Figura 5.9 e Figura 5.10 apresenta-se a variação da concentração de Cu e a ER do metal ao longo do tempo, respetivamente, calculada através da Eq. (5.1).

Através da análise da Figura 5.8, verifica-se que houve uma leve descida do pH nos primeiros 15 minutos do ensaio, com valores mais baixos nos ensaios realizados com concentração mais elevada de Cu, tendo aquele parâmetro mantendo-se constante ao longo do resto dos ensaios. Analisando a Figura 5.9, verifica-se, para as três concentrações iniciais, que houve uma acentuada descida da concentração de Cu até às 2 horas de ensaio, tendo o equilíbrio sido atingido posteriormente. No equilíbrio, a concentração de Cu mais elevada foi de 1,5 mg/l (para um Ci de 6 mg/l), e a mais baixa foi de 0,2 mg/l (para um Ci de 3 mg/l), tendo os valores de pH variado entre 5,5 (início) e 4,6 (final).

Para a Ci de 3 mg/l observou-se uma excelente remoção na primeira meia hora do ensaio (cerca de 95%), observando-se 90,4% de remoção para o Ci mais elevado (de 10 mg/l). Para o Ci de 6 mg/l observou-se uma ER de 75,8%, embora o equilíbrio tenha sido atingido para 2 horas do ensaio. Na Figura 5.11 apresenta-se a variação no tempo de  $q_s$ , por aplicação da Eq. (3.6), e que traduz, para cada instante, a massa de Cu retida em 1 grama de solo.

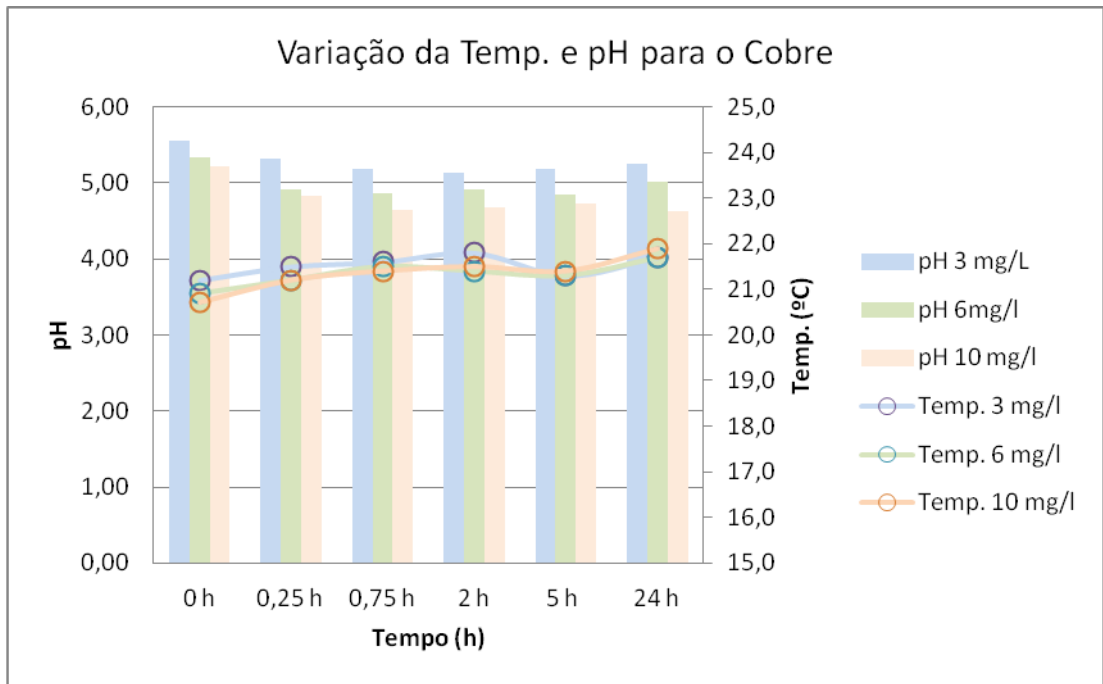


Figura 5.8 - Variação pH e temperatura no tempo no ensaio da cinética de reação para o cobre.

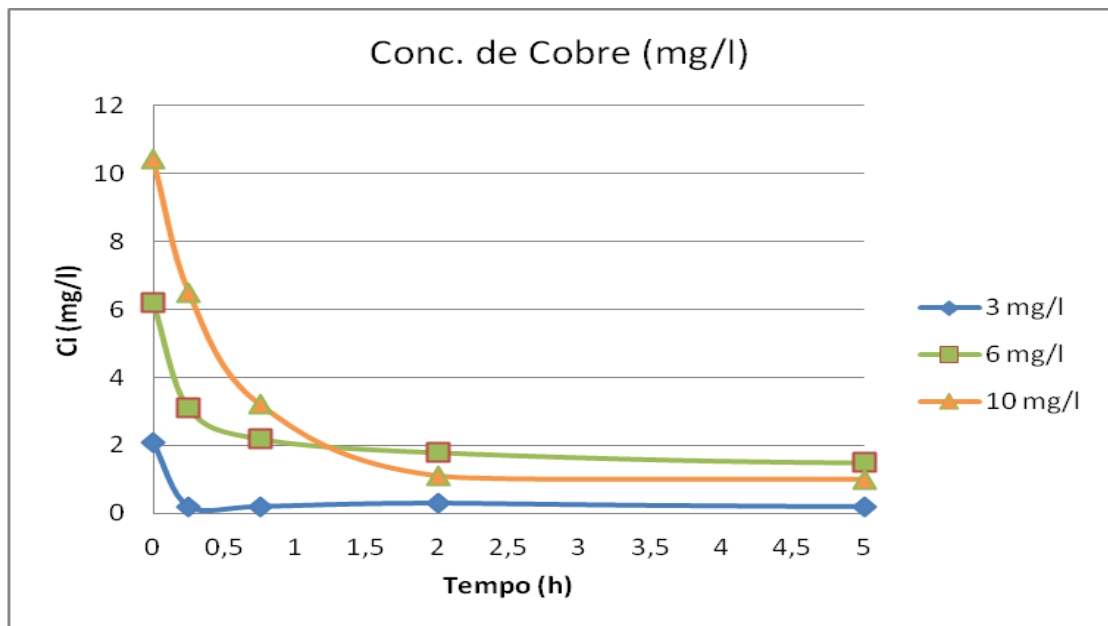


Figura 5.9 - Variação da concentração de cobre no ensaio de cinética de reação.

Para determinar a cinética da reação, utilizou-se o ajustamento paramétrico dos resultados experimentais aos modelos de pseudo-primeira ordem (Eq. (3.2)) e pseudo-segunda ordem (Eq. (3.5)), tendo sido utilizado o erro médio quadrático (Eq. (5.2)) como medida de avaliação do ajustamento. Os resultados para o Cu apenas permitiram ajustar o modelo cinético de

pseudo-primeira ordem, apresentando-se os resultados no Quadro 5.6 e as curvas simuladas na Figura 5.11.

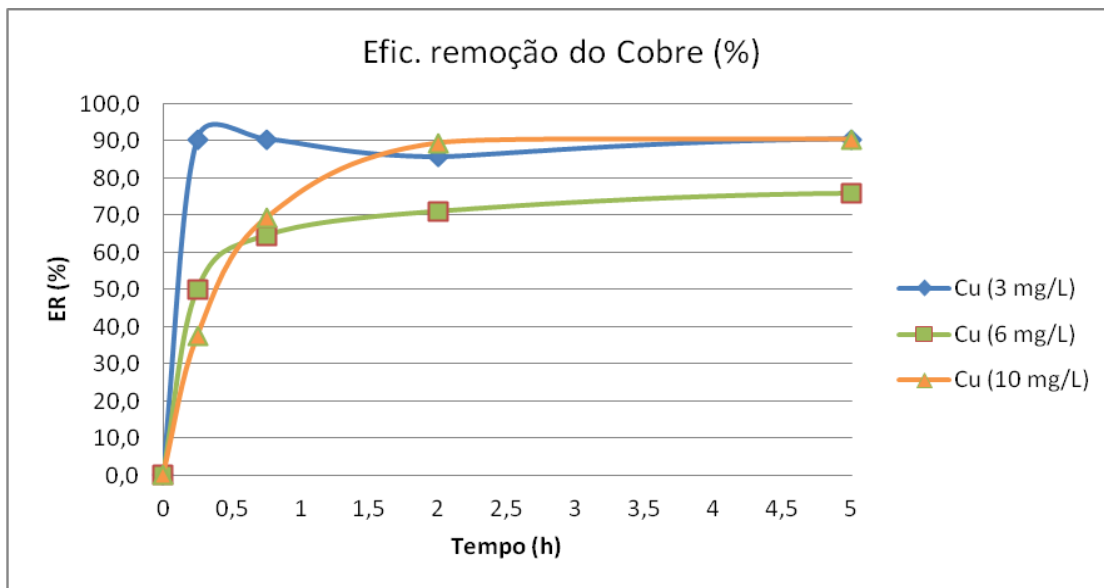


Figura 5.10 - Variação da eficiência de remoção no ensaio de cinética de reação para o cobre.

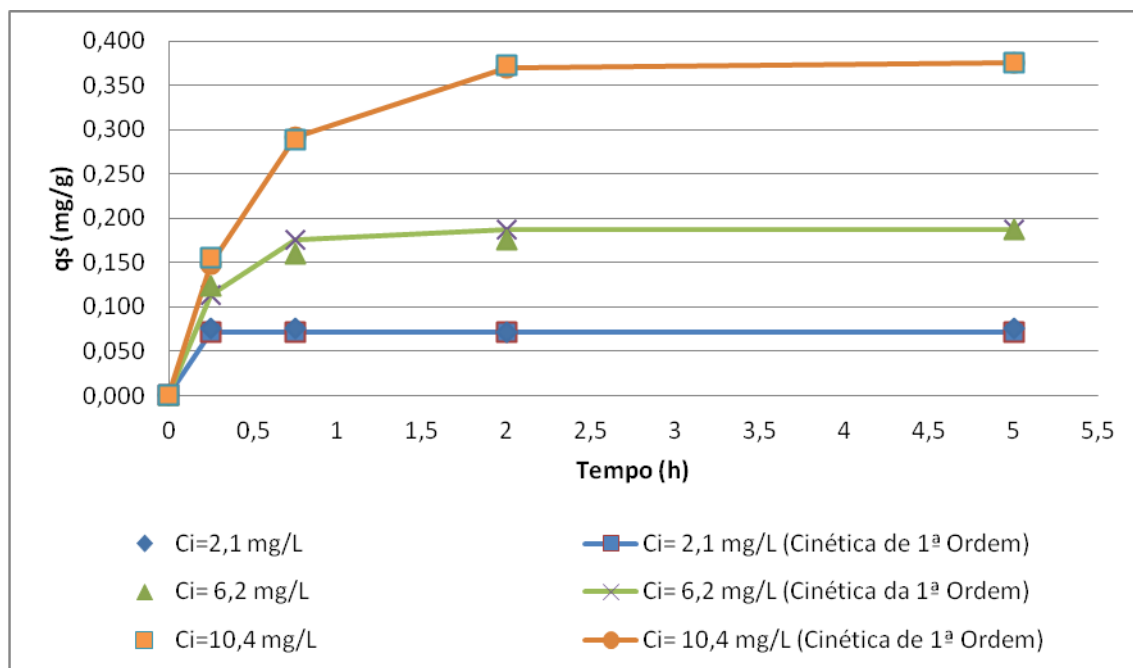


Figura 5.11 - Variação de  $q_s$  no tempo e curvas simuladas com o modelo cinético de pseudo-primeira ordem para o cobre.

Quadro 5.6 - Expressões para a cinética de reação do cobre.

Ci (mg/l)	Modelo	ζMD
2,1	$\log(q_s - q_t) = \log 0,072 - \frac{2,8}{2,303} \times t$	0,046
6,2	$\log(q_s - q_t) = \log 0,188 - \frac{3,7}{2,303} \times t$	0,069
10,4	$\log(q_s - q_t) = \log 0,376 - \frac{2}{2,303} \times t$	0,015

Verifica-se assim que  $q_s$  variou em função da  $C_i$  de Cu, tendo sido maior para a  $C_i$  mais elevada (10 mg/l), com 0,376 mg Cu/g, e menor para a  $C_i$  mais baixa (3 mg/l), com 0,076 mg Cu/g, e apresentou uma relação linear com um coeficiente de correlação de  $R^2 = 0,98$ . Ou seja, até concentrações de 10 mg Cu/l, há evidência estatística de que a remoção de Cr foi proporcional à sua concentração inicial.

### Zinco

No Quadro 5.7 apresentam-se os resultados dos ensaios realizados para o estudo da cinética de reação com a solução aquosa de Zn.

Na Figura 5.12 apresenta-se, para as diferentes  $C_i$ , a variação da temperatura e do pH ao longo das 24 horas do ensaio. Nas Figura 5.13 e Figura 5.14 apresenta-se a variação da concentração de Zn e a ER do metal ao longo do tempo, respetivamente, calculada através da Eq. (5.1).

Através da análise da Figura 5.12, verifica-se que houve uma descida significativa do pH logo dos primeiros 15 minutos, que continuou a descer até às 24 horas do ensaio. Analisando a Figura 5.13, verifica-se, para as três concentrações iniciais, que houve uma elevada descida nos valores da concentração de Zn logo no primeiro quarto de hora do ensaio, tendo depois o equilíbrio sido atingido a partir das 2 horas. Verifica-se, no equilíbrio, que, para a  $C_i$  mais elevada (10 mg/l), correspondeu uma concentração de 0,8 mg/l, tendo os valores de pH variado entre 5,7 (início) e 4,7 (final).

A ER regista valores elevados para as três  $C_i$  logo no primeiro quarto de hora do ensaio, com valores que ultrapassam os 90% na segunda hora do ensaio, tendo mantido-se constante até ao final. Para as  $C_i$  de 6 mg/l e de 3 mg/l obtiveram-se as ER mais elevadas com valores próximos dos 97%.

Quadro 5.7 - Resultado dos ensaios para o estudo da cinética de reação com zinco.

Parâmetros	Ci (teórico) (mg/l)	Tempo de ensaio (h)					
		0	0,25	0,75	2	5	24
C (mg/l)	0,0	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
pH		6,42	6,26	5,87	5,67	5,31	4,93
T (°C)		19,90	20,30	20,40	20,80	21,60	22,90
C (mg/l)	3,0	2,9	0,80	0,20	<b>0,20</b>	0,10	0,10
pH		5,72	5,46	5,16	4,98	4,87	4,98
T (°C)		20,10	20,30	20,40	20,60	22,10	22,90
C (mg/l)	6,0	6,20	1,30	0,50	<b>0,20</b>	0,20	0,30
pH		5,34	5,06	4,98	4,85	4,77	4,73
T (°C)		20,00	20,30	20,40	20,60	22,40	23,20
C (mg/l)	10,0	10,70	2,70	1,60	0,70	<b>0,80</b>	0,80
pH		5,38	4,80	4,77	4,69	4,67	4,71
T (°C)		20,00	20,30	20,40	20,90	22,60	23,10

Nota: a **negrito** apresentam-se as concentrações no equilíbrio

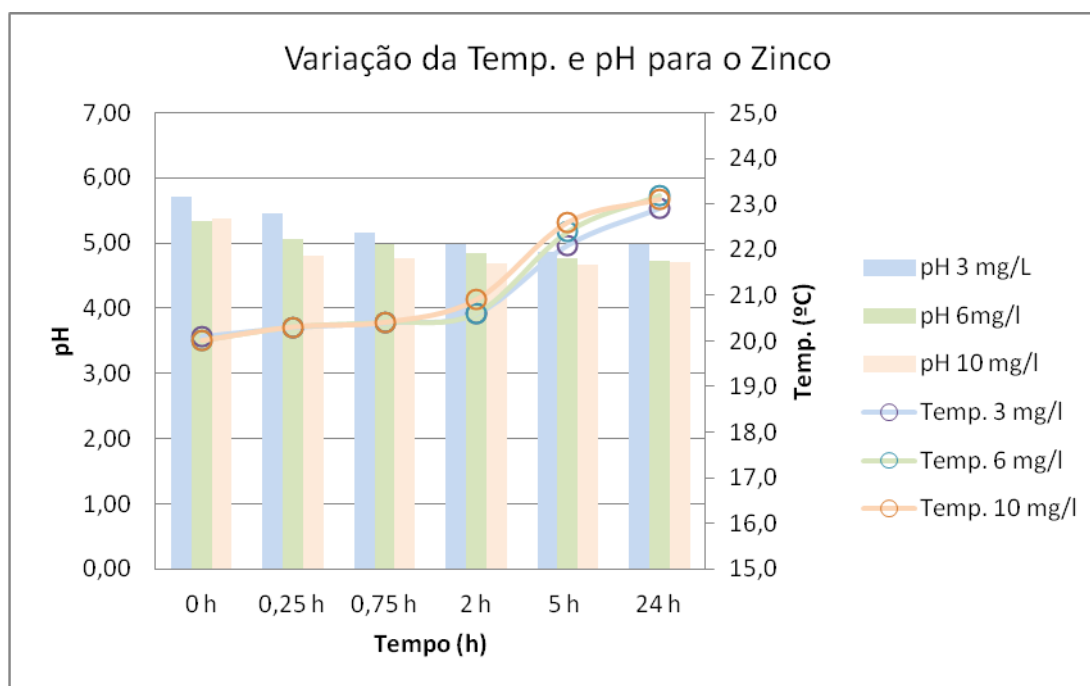


Figura 5.12 - Variação do pH e temperatura no tempo no ensaio da cinética de reação para o zinco.

Na Figura 5.15 apresenta-se a variação no tempo de  $q_s$ , por aplicação da Eq.(3.6) e que traduz, para cada instante, a massa de Zn retida em 1 grama de solo. Para determinar a cinética da reação, utilizou-se o ajustamento paramétrico dos resultados experimentais aos modelos de pseudo-primeira ordem (Eq.(3.2)) e pseudo-segunda ordem (Eq.(3.5)), tendo sido

utilizado o erro médio quadrático (Eq.(5.2)) como medida de avaliação do ajustamento. Os resultados para o Zn apenas permitiram ajustar o modelo cinético de pseudo-primeira ordem, apresentando-se os resultados no Quadro 5.8 e as curvas simuladas na Figura 5.15.

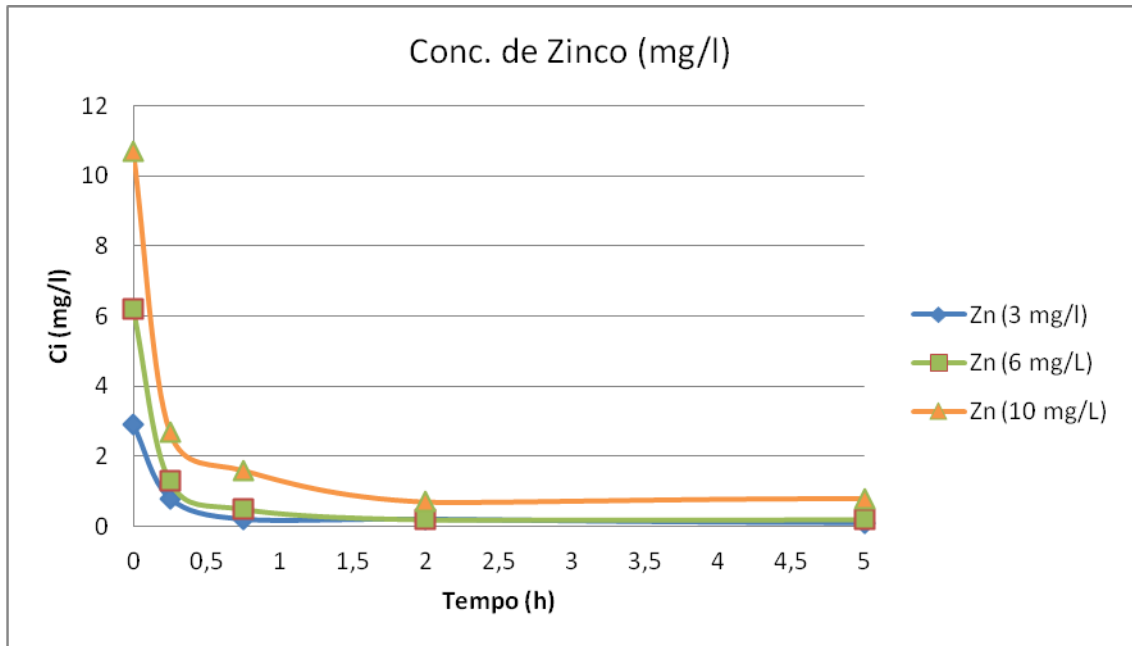


Figura 5.13 - Variação da concentração de zinco no ensaio de cinética de reação.

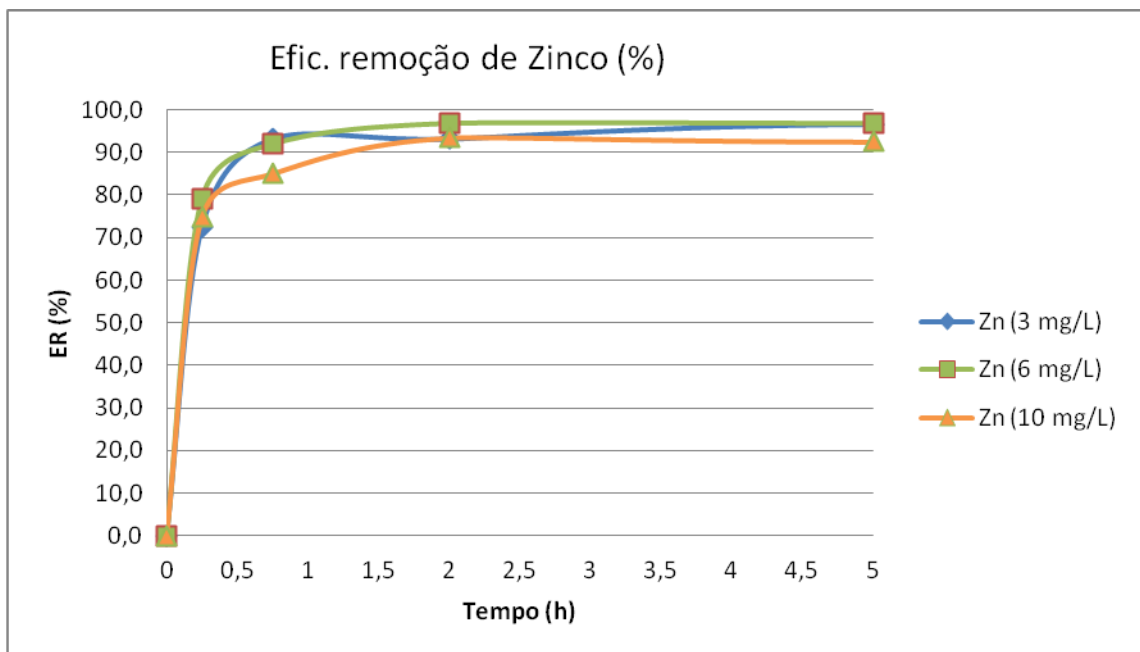


Figura 5.14 - Variação da eficiência de remoção no ensaio de cinética de reação para o zinco.

Verifica-se assim que  $q_s$  variou em função da  $C_i$  de Zn, tendo sido maior para a  $C_i$  mais elevada (10 mg/l), com 0,396 mg Zn/g e menor para a  $C_i$  mais baixa (3 mg/l), com 0,112 mg Zn/g, e apresentou uma relação linear com um coeficiente de correlação de  $R^2 = 0,98$ . Ou seja, até concentrações de 10 mg Zn/l, há evidência estatística de que a remoção de Zn foi proporcional à sua concentração inicial.

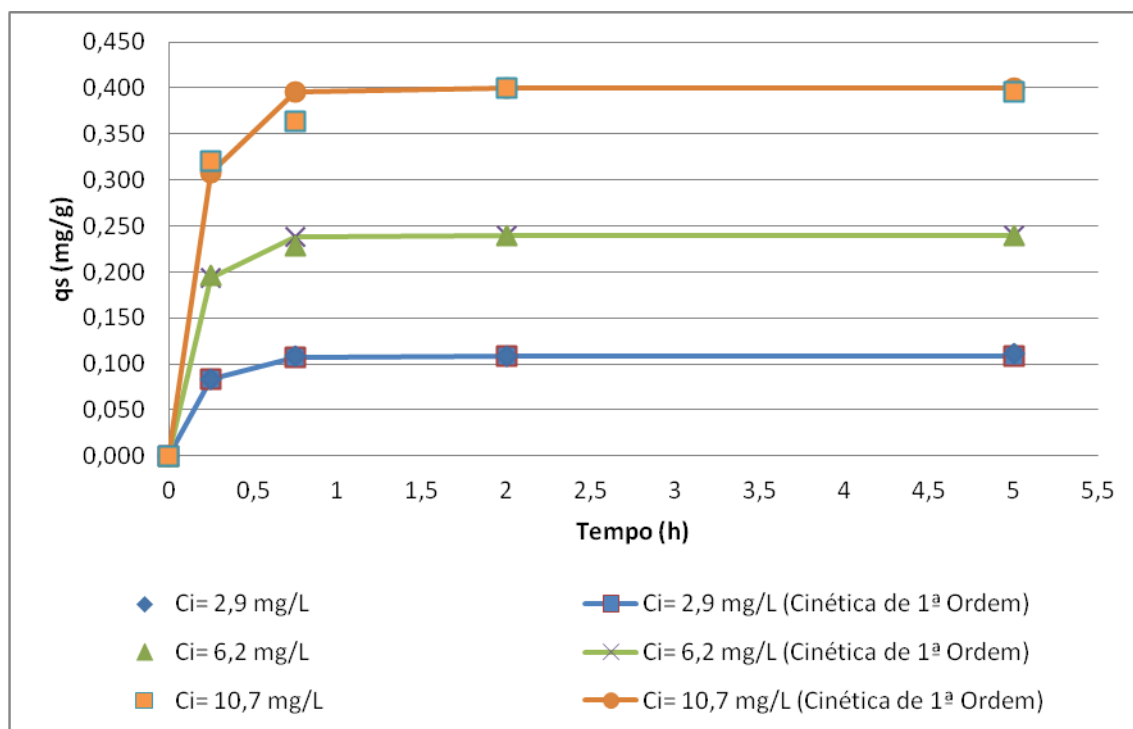


Figura 5.15 - Variação de  $q_s$  no tempo e curvas simuladas com o modelo cinético de pseudo-primeira ordem para o zinco.

Quadro 5.8 - Expressões para a cinética de reação do zinco.

$C_i$ (mg/l)	Modelo	$\zeta_{MD}$
2,9	$\log(q_s - q_t) = \log 0,108 - \frac{6}{2,303} \times t$	0,020
6,2	$\log(q_s - q_t) = \log 0,240 - \frac{6,6}{2,303} \times t$	0,023
10,7	$\log(q_s - q_t) = \log 0,4 - \frac{5,9}{2,303} \times t$	0,045

Nos ensaios com Cr, a descida de pH terá estado associada à dissociação de  $H^+$  do complexo argilo-coloidal por hidratação de unidade tetraédricas e octaédricas, ao passo que, nos

ensaios com Cu e Zn, além daquela dissociação, terá ocorrido também permuta iônica entre íons  $H^+$  e íons  $Cu^{2+}$  e  $Zn^{2+}$ , daí os valores de pH serem mais baixos nos ensaios com estes dois últimos íons.

## 5.2.2. Isotérmicas de sorção

### Crômio

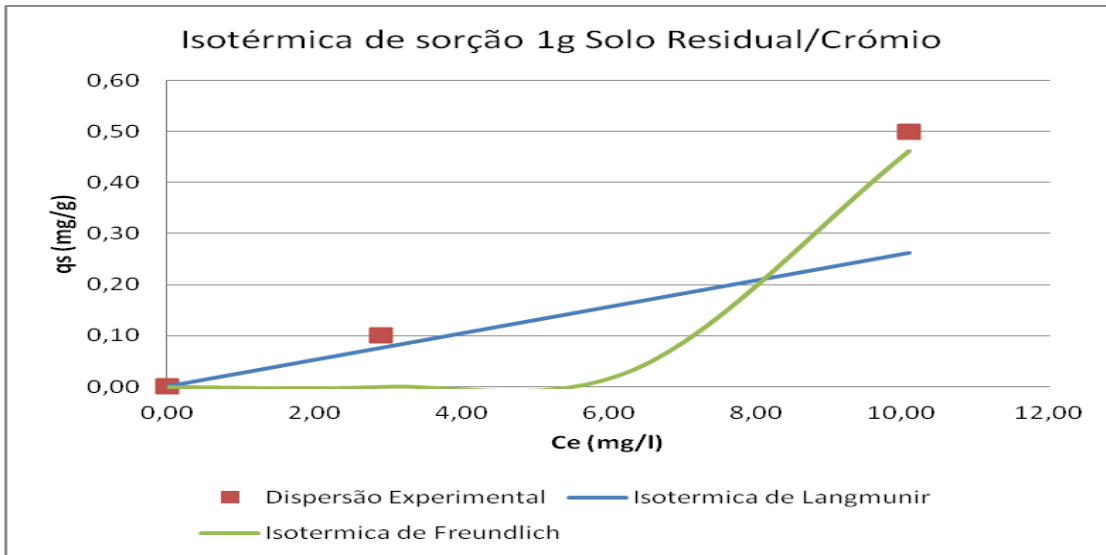
No Quadro 5.9 apresentam-se os resultados dos ensaios realizados para o estudo das isotérmicas de sorção com o Cr, após um período de 24 horas.

Quadro 5.9 - Resultado dos ensaios para o estudo das isotérmicas com crômio.

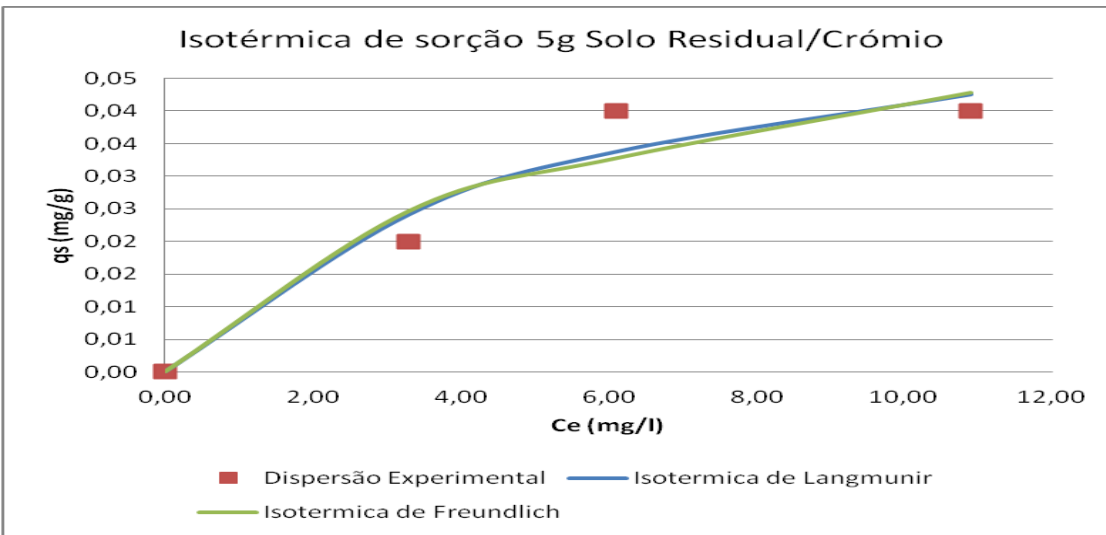
Massa de solo (g)	Tempo de ensaio					
	0 horas			24 horas		
	Ci (mg/l)	T (°C)	pH	C (mg/l)	T (°C)	pH
1	3,00	21,30	6,41	2,90	22,10	5,70
	6,30	21,20	6,91	6,40	22,00	6,02
	10,60	21,30	7,08	10,10	22,20	6,44
5	3,40	21,40	6,71	3,30	21,50	5,44
	6,30	21,40	6,94	6,10	21,60	5,58
	11,10	21,40	7,02	10,90	21,60	5,65
10	3,30	21,70	6,75	3,20	21,30	5,35
	6,80	21,20	6,92	6,90	21,50	5,30
	11,30	21,30	7,12	11,00	21,50	5,20

Para determinar o modelo com melhor ajustamento aos resultados, determinaram-se os valores das variáveis características dos modelos Freundlich (Eq.(3.9)) e Langmuir (Eq.(3.11)), por minimização do somatório do quadrado da diferença entre os valores calculados pelos modelos e os valores experimentais, que se traduziram no cálculo do erro de ajustamento  $\zeta MD$  (Eq.(5.2)). Os resultados são apresentados no Quadro 5.10 e Figura 5.16. Os valores de pH nestes ensaios variaram entre 7,1 (início) e 5,2 (final), tendo sido mais baixos para os valores de Ci mais elevados.

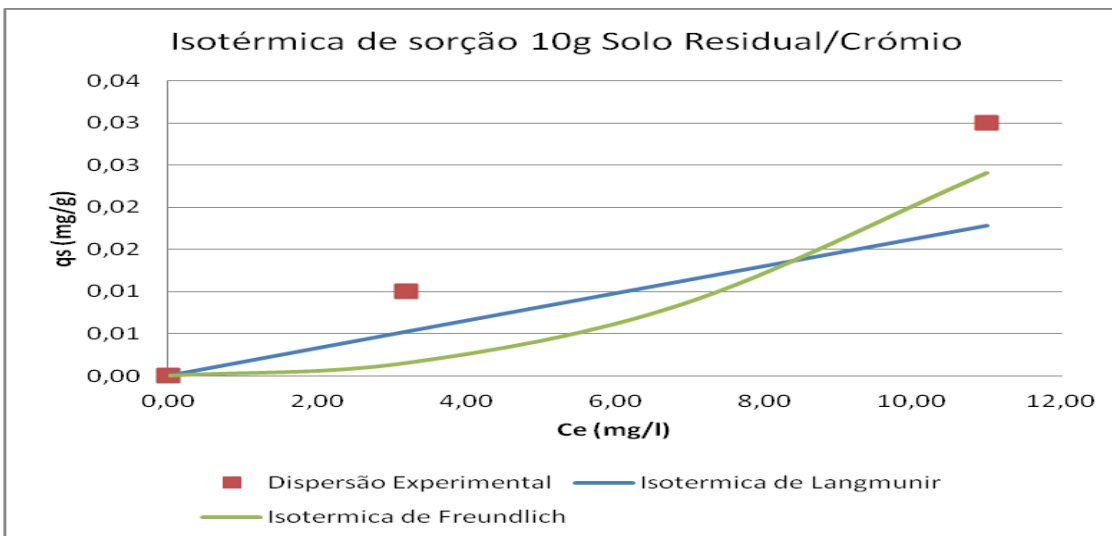
Tendo em atenção os resultados apresentados na Figura 5.16 e Quadro 5.10, verifica-se que o modelo de Freundlich é o que melhor explica a isotérmica de equilíbrio para a remoção de Cr no solo residual, para concentrações até 10 mg/l.



a)



b)



c)

Figura 5.16 - Isotérmicas de sorção para os modelos de Freundlich e Langmuir com crômio a) massa de solo de 1 g, b) massa de solo de 5 g, c) massa de solo de 10 g.

**Quadro 5.10** - Expressões e parâmetros característicos dos modelos de Langmuir e Freundlich para o crómio.

Modelos para a isotérmica						
Modelo	Langmuir			Freundlich		
	$q_e = \frac{X_m \times K_l \times C_e}{(1 + K_l \times C_e)}$			$\log q_e = \log k_f + \frac{1}{n} \times \log C_e$		
Massa	$X_m$	$K_l$	$\zeta MD$	$K_f$	n	$\zeta MD$
1 g	137,194	0,00019	0,688	$1,30 \times 10^{-6}$	0,181	0,334
5 g	0,0637	0,185	0,132	0,0142	2,164	0,151
10 g	1,379	0,0012	0,7519	0,00011	0,446	0,638

O valor de  $q_s$  foi proporcional à massa de Cr que permaneceu em solução aquosa ( $C_e$ ), a partir de  $C_e = 6,0$  mg/l. Para 1g de solo, a massa removida foi de 0,46 mg/g para  $C_e$  de 10 mg/l. Para 5 g e 10 g de solo, à medida que  $C_e$  aumentou,  $q_s$  manteve-se praticamente constante com valores inferiores a 0,1 mg/g, tendo apresentado para  $C_e = 10$  mg/l uma massa removida de 0,043 mg/g para 5g de solo e 0,024 mg/g para 10 g de solo.

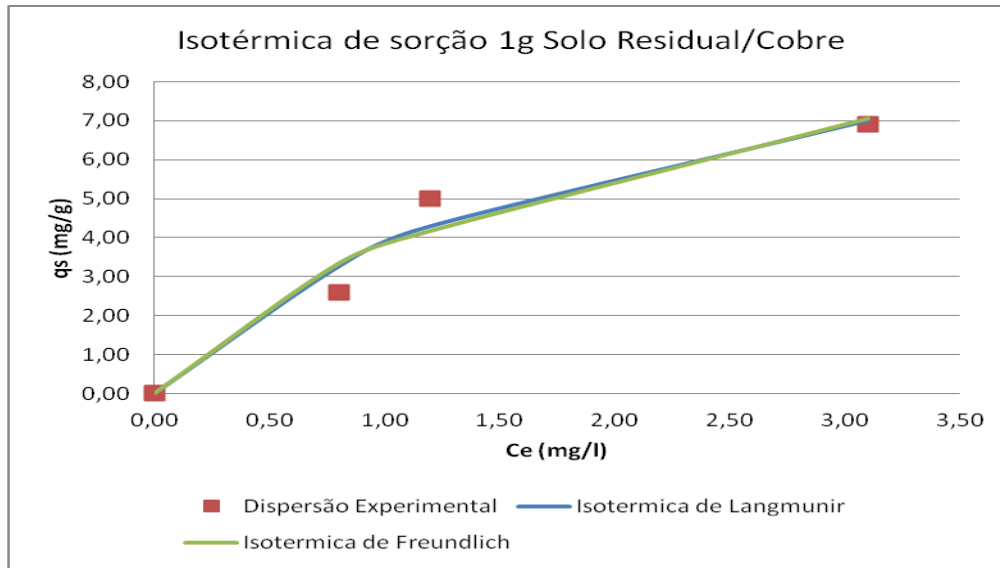
### Cobre

No Quadro 5.11 apresentam-se os resultados dos ensaios realizados para o estudo das isotérmicas de sorção com o Cu após um período de agitação de 24 horas. Efetuou-se um ajustamento paramétrico dos resultados de equilíbrio aos modelos de Freundlich (Eq.(3.9)) e Langmuir (Eq.(3.11)), tal como explicado para o Cr, apresentando-se os resultados no Quadro 5.12 e Figura 5.17. Os valores de pH nestes ensaios variaram entre 5,8 (início) e 4,6 (final), sendo mais baixos para os valores de  $C_i$  mais elevados.

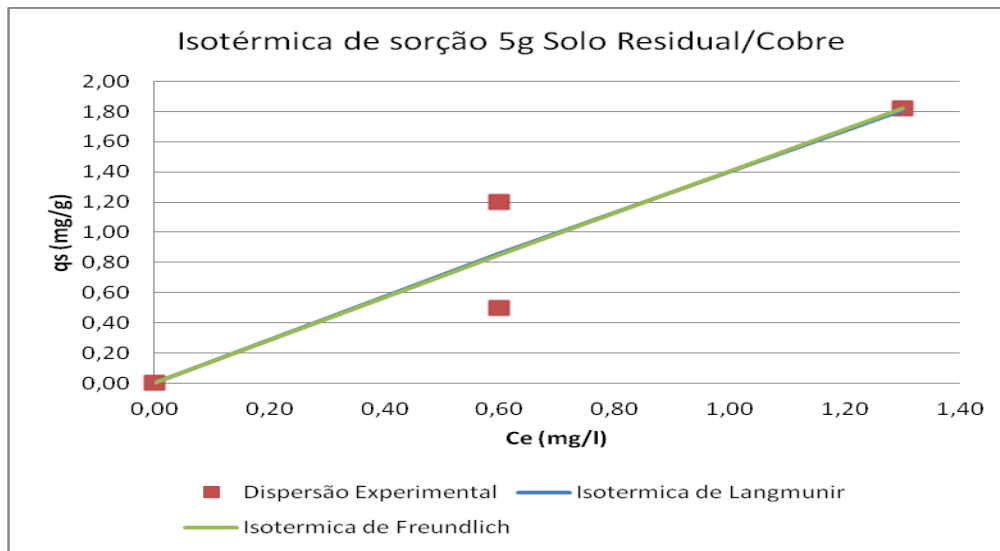
Verifica-se que o modelo de Freundlich é o que melhor explica a isotérmica de equilíbrio para a remoção de Cu no solo residual, para concentrações até 10 mg/l.

**Quadro 5.11** - Resultado dos ensaios para o estudo das isotérmicas com cobre.

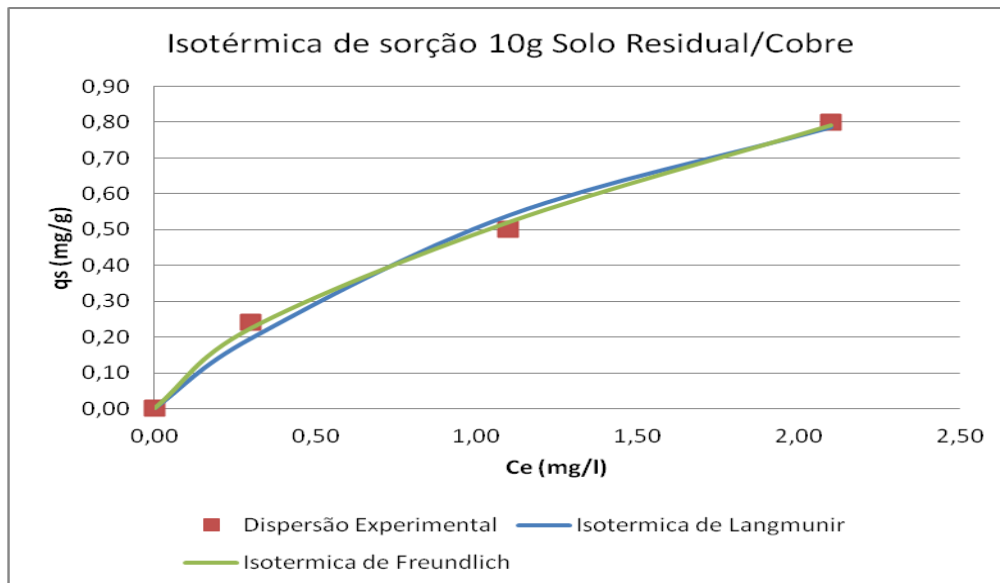
Massa de solo (g)	Tempo de ensaio					
	0 horas			24 horas		
	C (mg/l)	T (°C)	pH	C (mg/l)	T (°C)	pH
1	3,40	21,20	5,54	0,80	22,10	5,10
	6,20	21,20	5,20	1,20	22,20	4,91
	10,00	21,30	5,15	3,10	22,20	4,82
5	3,10	21,50	5,49	0,60	21,50	5,10
	6,60	21,50	5,15	0,60	21,30	4,85
	10,40	21,30	5,18	1,30	21,50	4,76
10	2,70	21,50	5,84	0,30	21,30	5,14
	6,10	21,50	5,28	1,10	21,40	4,75
	10,10	21,40	5,20	2,10	21,30	4,67



a)



b)



c)

**Figura 5.17** - Isotérmicas de sorção para os modelos de Freundlich e Langmuir com cobre a) massa de solo de 1 g, b) massa de solo de 5 g, c) massa de solo de 10 g.

Quadro 5.12 - Expressões e parâmetros característicos dos modelos de Langmuir e Freundlich para o cobre.

Modelos para a isotérmica						
Modelo	Langmuir			Freundlich		
	$q_s = \frac{X_m \times K_l \times C_e}{(1 + K_l \times C_e)}$			$\log q_s = \log k_f + \frac{1}{n} \times \log C_e$		
Massa	$X_m$	$K_l$	$\zeta MD$	$K_f$	n	$\zeta MD$
1 g	11,68	0,485	0,109	3,77	1,806	0,125
5 g	32,88	0,045	0,221	1,406	1,016	0,221
10 g	1,576	0,473	0,063	0,489	1,544	0,028

O valor de  $q_s$  aumentou com o aumento da massa de Cu que permaneceu em solução aquosa ( $C_e$ ). Para 1 g de solo, e com  $C_e = 3,1$  mg/l, foram removidas 7,05 mg/g. Para as massas de 5 g e 10 g, à medida que  $C_e$  aumentou,  $q_s$  aumentou ligeiramente e para os valores mais baixos de  $C_e$ . Para 5 g de solo atingiu-se um  $q_s$  máximo de 1,82 mg Cu/g para  $C_e = 1,30$  mg/l. Para 10 g de solo o  $q_s$  máximo foi de 0,8 mg Cu/g para  $C_e = 2,1$  mg/l.

Estes resultados são superiores aos apresentados por Chaari (2011), que utilizou uma rocha argilosa na área El Hamma na Tunísia, tendo obtido 0,021 mg Cu/g com uma  $C_i$  de metais pesados de 0,5 mg/l e utilizando massas de argila de 0,5 a 5,5 g. Chaari *et al.* (2011) também obteve valores mais baixos (entre 0,004 e 0,022 mg Cu/g), utilizando entre 0,5 e 5 g de uma argila constituída essencialmente por esmectita (74%) e caulinite (9%). Apesar desta argila ter uma superfície específica elevada (cerca de 490 m<sup>2</sup>/g), o elevado pH da solução (entre 8 e 10) não terá o favorecido a adsorção de Cu, que foi praticamente removido por complexação e precipitação na forma de hidróxidos e carbonatos. Esta circunstância parece indicar que o pH é muito mais influente na remoção de metais do que a superfície específica do material.

Um estudo realizado com caulino bruto egípcio e bentonites tratadas com cálcio e sódio (Ca-B e Na-B) para a remoção de metais pesados de águas poluídas (Talaat *et al.*, 2011), mostrou que, para  $C_i$  de Cu entre 0,7 e 7,9 mg/l, o modelo de Freundlich foi o que melhor se ajustou aos resultados obtidos. Neste estudo,  $q_s$  aumentou com o aumento de  $C_e$ , tal como observado neste trabalho, tendo sido observados valores mais elevados de massa removida e de massa de Cu na solução aquosa, cerca de 12 mg Cu/g para  $C_e$  de 8 mg/l para o caso do solo com Ca-B, e de 4 mg Cu/g para 8 mg/l no caso do caulino bruto.

## Zinco

No Quadro 5.13 apresentam-se os resultados dos ensaios realizados para o estudo das isotérmicas de sorção com o Zn após um período de agitação de 24 horas. Efetuou-se um ajustamento paramétrico dos resultados de equilíbrio aos modelos de Freundlich (Eq.(3.9)) e Langmuir (Eq.(3.11)), apresentando-se os resultados no Quadro 5.14 e na Figura 5.18. Os

valores de pH nestes ensaios variaram entre 5,6 (início) e 4,8 (final), sendo mais baixos para os valores de  $C_i$  mais elevados.

Verifica-se que o modelo de Langmuir é o que melhor explica a isotérmica de equilíbrio para a remoção de Zn no solo residual, para concentrações até 10 mg/l.

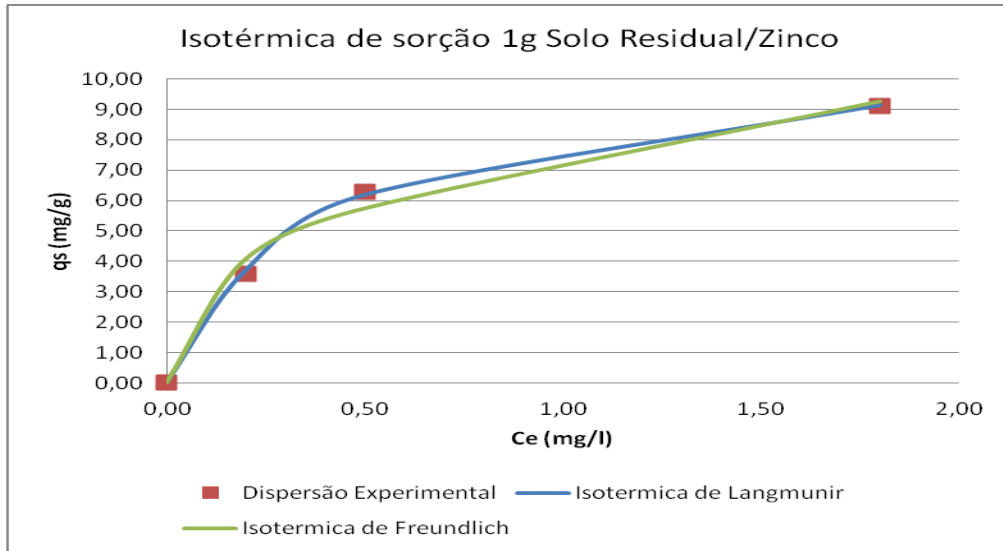
O valor de  $q_s$  aumentou com o aumento da massa de Zn que permaneceu em solução aquosa ( $C_e$ ). Para 1 g de solo, este aumento foi logarítmico tendo atingido o máximo de  $q_s$  com 9,1 mg Zn/g para um  $C_e = 1,8$  mg/l. Para uma massa de 5 g de solo também se verificou um aumento similar, tendo o  $q_s$  atingido o máximo de 1,6 mg Zn/g para um  $C_e = 0,5$  mg/l. Para a massa de 10 g de solo verificou-se um aumento proporcional de  $q_s$  e  $C_e$ , tendo o máximo de  $q_s$  atingido os 0,94 mg Zn/g para  $C_e = 1$  mg/l.

Quadro 5.13 - Resultado dos ensaios para o estudo das isotérmicas com zinco.

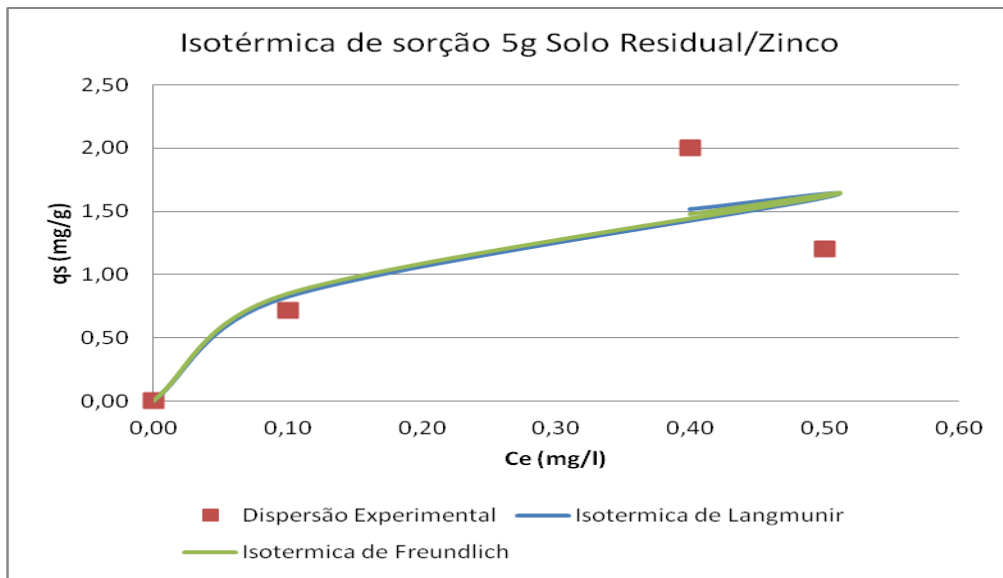
Massa de solo (g)	Tempo					
	0 horas			24 horas		
	C (mg/l)	T (°C)	pH	C (mg/l)	T (°C)	pH
1	3,80	21,30	5,39	0,20	21,20	4,98
	6,80	21,30	5,45	0,50	21,40	5,03
	10,90	21,10	5,40	1,80	21,30	4,99
5	3,70	21,30	5,60	0,10	21,40	5,20
	6,50	21,30	5,45	0,50	21,30	5,04
	10,40	21,30	5,33	0,40	21,40	4,92
10	2,80	21,20	5,10	0,20	21,20	5,08
	6,40	21,30	5,37	0,50	21,30	4,93
	10,40	21,30	5,29	1,00	21,30	4,82

Quadro 5.14 - Expressões e parâmetros característicos dos modelos de Langmuir e Freundlich para o zinco.

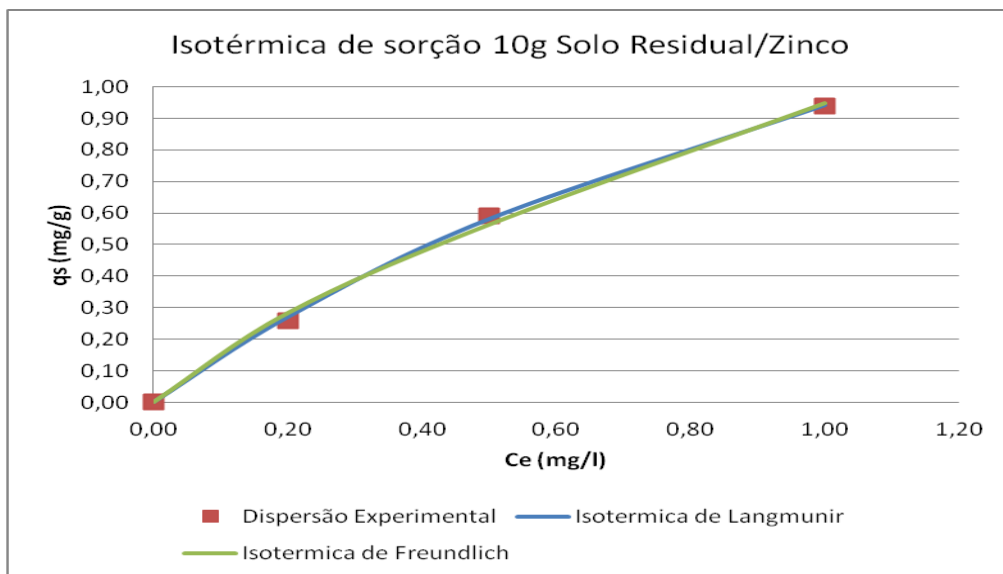
Modelos para a isotérmica						
Modelo	Langmuir			Freundlich		
	$q_e = \frac{X_m \times K_l \times C_e}{(1 + K_l \times C_e)}$			$\log q_e = \log k_f + \frac{1}{n} \times \log C_e$		
Massa	$X_m$	$K_l$	$\zeta MD$	$K_f$	$n$	$\zeta MD$
1 g	11,186	2,47	0,0135	7,42	2,676	0,065
5 g	2,106	6,414	0,262	2,129	2,497	0,278
10 g	2,493	0,608	0,0121	0,949	1,33	0,0317



a)



b)



c)

**Figura 5.18** - Isotérmicas de sorção para os modelos de Freundlich e Langmuir com zinco a) massa de solo de 1 g, b) massa de solo de 5 g, c) massa de solo de 10 g.

No estudo de Talaat *et al.* (2011), o modelo de Langmuir também foi o que melhor explicou a isotérmica de sorção para o Zn. Neste estudo, o  $q_s$  aumenta com o aumento do  $C_e$ , tal como observado neste trabalho, mas apresenta valores muito maiores de massa removida e de massa Zn na solução aquosa, com valores máximos de 12 mg Zn/g para  $C_e$  de 8 mg/l (para os solos com Ca-B e Na-B), e de 6 mg Zn/g para 8 mg/l no caso do caulino bruto.

Em todos os ensaios em *batch* (Fase Experimental I), observou-se o decréscimo do pH logo após 15 minutos de contacto, continuando a baixar ao longo do tempo até às 24 horas de duração dos ensaios. Nos ensaios realizados durante 24 h só com solo e água destilada e com Cr (ver Quadros 5.3, 5.5, 5.7 e 5.9), em que este metal não foi adsorvido, o pH variou entre 4,9 e 6,5 (5,2 em média) e entre 4,6 e 5,8 (5,6 em média), respetivamente. Este abaixamento terá estado provavelmente associado à libertação de iões  $H^+$  para o meio aquoso devido à hidrólise de estruturas tetraédricas Si-O<sub>4</sub> e octaédricas (Al,Fe,Mg)-O, que teriam passado a Si-OH e (Al,Fe,Mg)-OH, tal como referido por Costa (1999) e comprovado experimentalmente por Koppelman *et al.* (1980), bem como a uma eventual hidratação de óxidos de alumínio e ferro que poderá ter reduzido a concentração de OH<sup>-</sup> em solução, se bem que a formação de hidróxidos é referenciada para pH mais elevado (acima de 6).

A remoção do ião  $Cr^{3+}$  não terá ocorrido nestes ensaios porque o pH ideal para a sua adsorção electrostática e permuta iónica situa-se entre 2 e 4 (Wu *et al.*, 2008), quando este catião metálico é mais competitivo que o  $H^+$  nas ligações com estruturas tetraédricas e octaédricas, devido à sua carga 3+. De acordo com Csobán *et al.* (1998), para este intervalo de pH, a adsorção de  $Cr^{3+}$  é lenta e ocorre por ligação eletrostática a estruturas Si-O<sub>4</sub> e (Al,Fe,Mg)-O, sendo necessários tempos de contacto mais elevados e pH mais próximos de 4 para adsorção eletrostática ou permuta catiónica serem mais eficientes. Por outro lado, o pH ideal para a sua remoção por complexação e precipitação na forma de hidróxidos só ocorre significativamente para pH superior a 6 (LeChair, 1995; Csobán *et al.*, 1998; Fike, 2001; Chaari *et al.*, 2011).

Nos ensaios em *batch* onde se observou remoção de iões  $Cu^{2+}$  e  $Zn^{2+}$  (ver Quadros 5.5, 5.7, 5.11 e 5.13), o pH médio final desceu de 5,8 para 4,6 (4,9 em média), nos ensaios com Cu, e de 5,7 para 4,7 (4,9 em média), nos ensaios com Zn, tendo baixado para valores abaixo dos 5,5 nos ensaios com ambos os metais, logo após 15 minutos de contacto. Esta ocorrência poderá ser explicada quer pela libertação de  $H^+$  para o meio aquoso devido à hidrólise de estruturas tetraédricas e octaédricas, quer à permuta deste catião com os catiões metálicos  $Cu^{2+}$  e  $Zn^{2+}$ , embora possa também ter existido troca catiónica com os catiões  $Al^{3+}$  e  $Fe^{3+}$  que estavam presentes no complexo argiloso-coloidal (ver Quadro 5.1) e diminuição de OH<sup>-</sup> devido à hidratação de óxidos de ferro e alumínio. LeChair (1995) indica que a permuta catiónica de  $H^+$ ,  $Al^{3+}$  e  $Fe^{3+}$  por catiões metálicos como o  $Cu^{2+}$  e  $Zn^{2+}$  é favorecida para valores de pH inferiores a 5,5, porque aumenta a força iónica destes catiões para valores baixos de pH,

podendo, no entanto, a remoção diminuir quando o pH atinge valores perto de 1, por aumento das forças de repulsão com os iões  $H^+$  (Koppelman *et al.*, 1980).

A remoção de Cu e Zn por complexação e precipitação na forma de hidróxidos não terá ocorrido, pois só tem significado para valores de pH acima de 6 (LeChair, 1995; Csobán *et al.*, 1998; Fike, 2001; Chaari *et al.*, 2011), que não se observaram nos ensaios em *batch*.

### 5.3. Fase Experimental II - Ensaio descontinuos de sorção em coluna

Os resultados obtidos na Fase Experimental II são apresentados no Anexo I. Na Figura 5.19 apresenta-se a variação da concentração inicial ( $C_{in}$ ), ou também designada de afluente, e final ( $C_f$ ), ou efluente, obtida nos ensaios em coluna com Cr, Cu e Zn para os 28 dias de alimentação descontinua. A Figura 5.20 apresenta a variação de pH e temperatura.

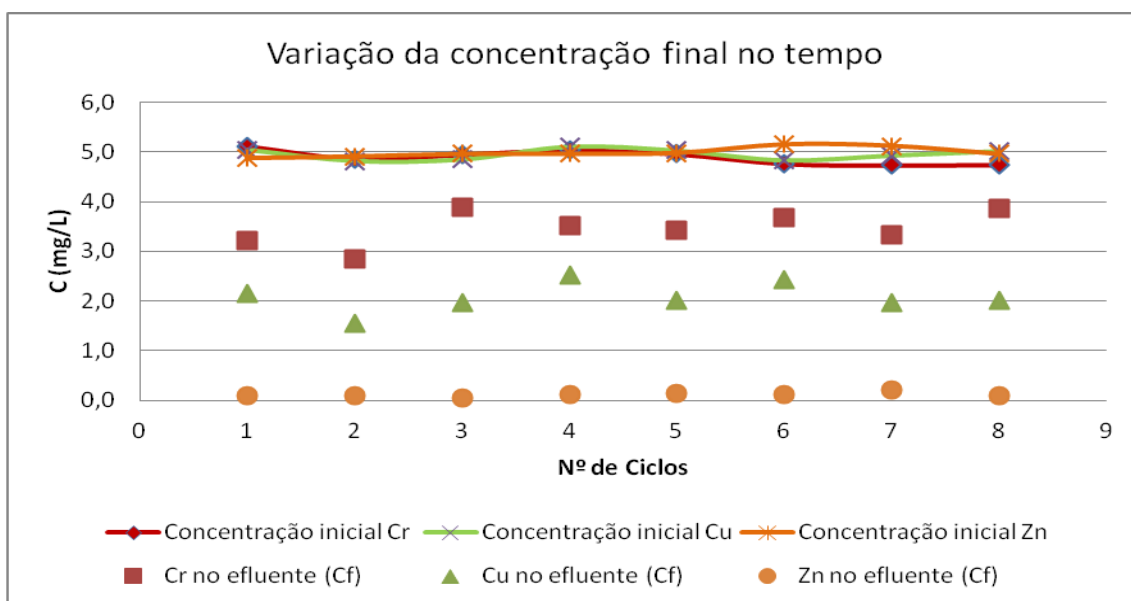


Figura 5.19 - Variação da concentração afluente e efluente dos três metais ao longo do tempo de ensaio na Fase Experimental II

Os resultados mostram que o Zn apresentou maior sorção no solo, seguido do Cu, tal como também já tinha sido observado nos ensaios da Fase Experimental I, mas também se observou remoção significativa de Cr nestes ensaios. O abaixamento de pH do afluente para o efluente (de 6,3 para 5,8, em média), parece indicar que houve libertação de iões  $H^+$ , alguns por dissociação devido a hidrólise de unidades tetraédrica e octaédrica, outros por permuta catiónica com os iões  $Cu^{2+}$  e  $Zn^{2+}$ . A permuta catiónica com estes dois iões metálicos pode

ocorrer para pH abaixo de 6 (LeChair, 1995), enquanto que para o ião  $\text{Cr}^{3+}$  só ocorre com significado para pH inferiores a 4 (Wu *et al.*, 2008).

Na Figura 5.21 apresenta-se a remoção mássica de cada metal ao longo do tempo, podendo observar-se que a remoção média foi muito elevada para o Zn (97,6%), enquanto para o Cu e Cr as remoções médias foram de 58,1% e 29,5 % respetivamente. Entre o 1º e o 3º ciclo, as remoções médias foram de 98,2%, 61,4%, e 33,4% para o Zn, Cu e Cr, respetivamente. Nos últimos 3 ciclos registaram-se as remoções mais baixas, com valores médios de 97,2%, 56,5% e 23,6% para os 3 metais. A remoção de Zn foi estável ao longo dos 8 ciclos de ensaios, enquanto que a do Cu e Cr foi mais instável, verificando-se que a capacidade reativa do solo não ficou esgotada nos 8 ciclos do ensaio, podendo os ensaios ter sido prolongados até se observar a rotura do meio filtrante (*i.e.* decréscimo da remoção de metais por saturação do adsorvato).

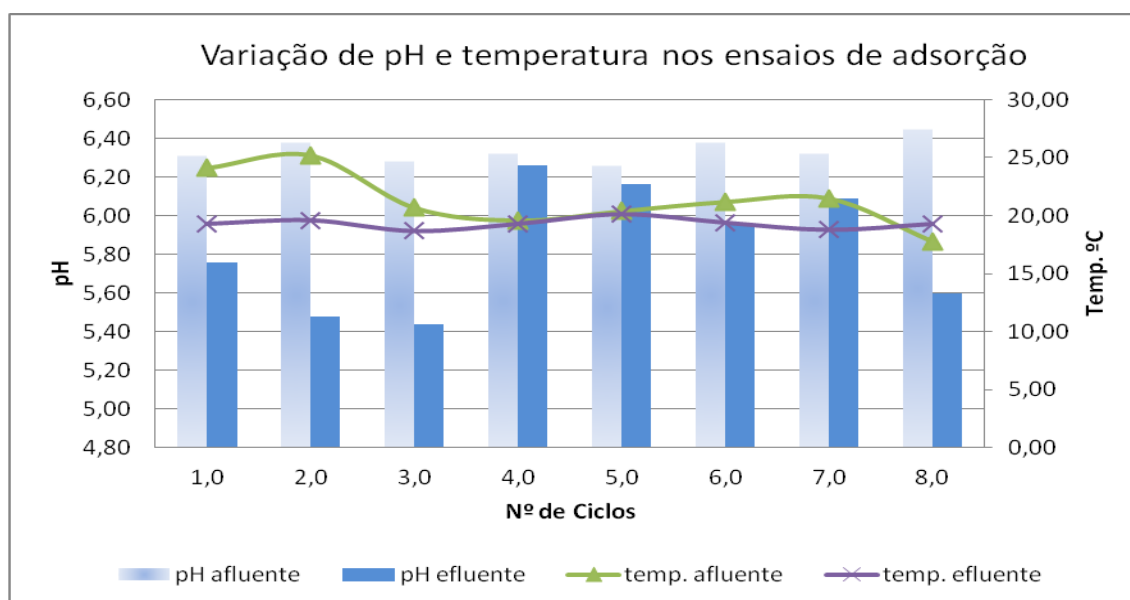


Figura 5.20 - Variação do pH e da temperatura ao longo do tempo de ensaio na Fase Experimental II

Os valores de  $q_s$  foram estimados através da Eq. (2.6), tendo sido utilizada a massa de solo de 4467,4 g e o volume de 1,6 L, sendo os resultados apresentados na Figura 5.22. Os valores médios de massa de cada metal removida foram de 2,43 mg, 4,9 mg e 8,3 mg, a que corresponderam  $q_s$  médios de 0,56 mg Cr/mg, 1,09 mg Cu/mg e 1,85 mg Zn/g. No período rendimento mais elevado os valores médios de  $q_s$  sobem para 0,6 mg Cr/mg, 1,08 mg Cu/mg e 1,77 mg Zn/mg.

Estes resultados são muito inferiores aos observados por Talaat *et al.* (2011) em ensaios com caulino em bruto e bentonite tratada com cálcio e sódio (misturas de Ca-B e Na-B), que obtiveram  $q_s$  médios de 2 mg Cr/g, 4 mg Cu/g e 3 mg Zn/g, nos ensaios com caulino, e  $q_s$  médios de 8 a 10 mg/g para os três metais, nos ensaios com bentonites tratadas com Ca e Na.

Estes resultados são explicados pela permuta entre os íons metálicos e os cátions  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{Na}^+$  na estrutura da bentonite. Pelo contrário, a menor quantidade de solo residual não favorece uma maior remoção dos íons metálicos.

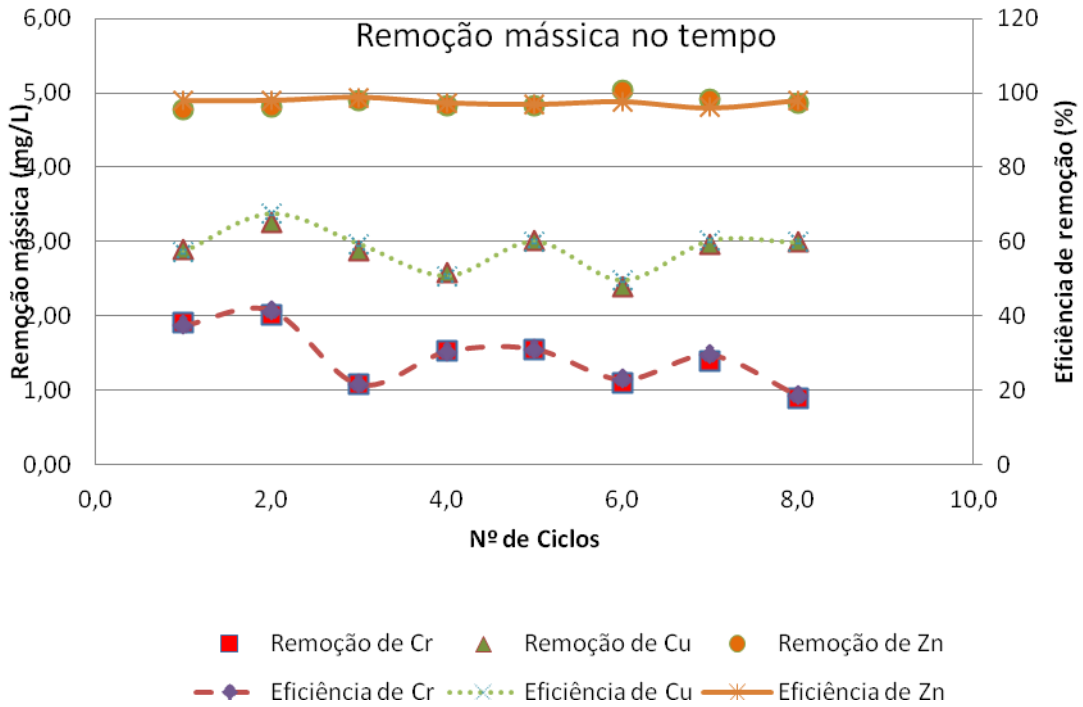


Figura 5.21 - Variação remoção dos três metais ao longo do tempo do ensaio na Fase Experimental II.

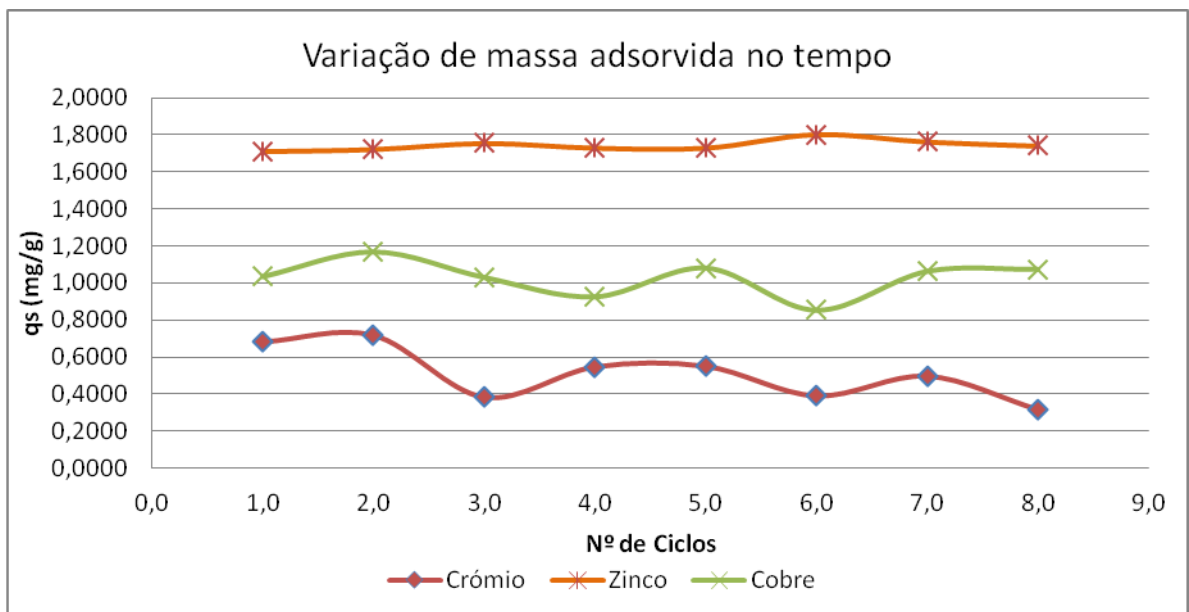


Figura 5.22 - Variação da massa sorvida para os três metais pesados ao longo do ensaio na Fase Experimental II.

## 5.4. Fase Experimental IV - Ensaio contínuos de sorção em coluna

Os resultados obtidos na Fase Experimental IV são apresentados no Anexo I. Na Figura 5.23 apresenta-se a variação  $C_{in}$  e  $C_f$  obtida nos ensaios em coluna com Cr, Cu e Zn para os 28 dias de alimentação contínua. A Figura 5.24 apresenta a variação de pH e temperatura dos mesmos ensaios. Como as amostragens foram realizadas a cada 3,5 dias, pode considerar-se este período de tempo equivalente a um ciclo dos ensaios em descontínuo (Fase Experimental II). Para efeito de comparação de resultados entre as Fases II e IV, apresentam-se os resultados da Fase Experimental IV no formato de ciclos.

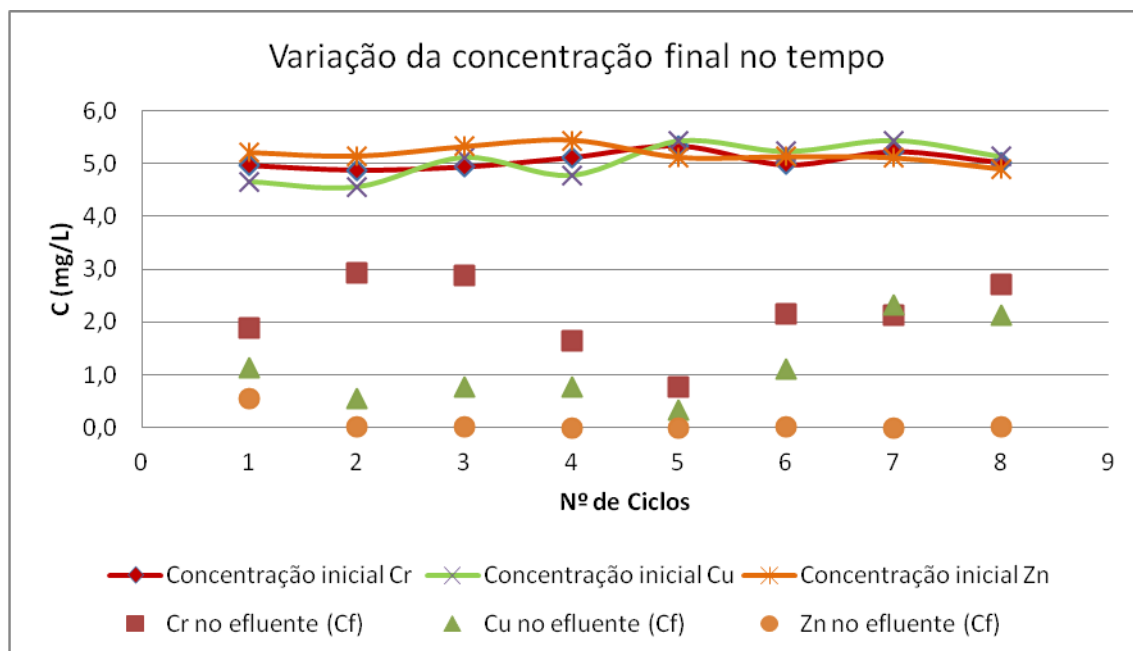


Figura 5.23 - Variação da concentração afluyente e efluente dos três metais ao longo do tempo de ensaio na Fase Experimental IV

A maior remoção foi novamente observada para o Zn, à semelhança do observado nas Fases Experimentais I e II. Contudo, em comparação com os ensaios realizados em descontínuo, a remoção de Cu foi mais elevada e até foi próxima da do Zn. O abaixamento de pH do afluyente para o efluente (de 6,8 para 6,1 em média), parece indicar que houve libertação de iões  $H^+$  para a fase aquosa. Contudo, a permuta iónica dos 3 metais não é favorecida a pH acima de 6 (LeChair, 1995; Csohan *et al.*, 1998; Fike, 2001; Chaari *et al.*, 2011), e, assim, nestes ensaios, a sua remoção não terá ocorrido por este mecanismos.

Pela análise da Figura 5.25 pode observar-se que a remoção mássica média foi mais elevada para o Zn (98,6%), seguindo-se o Cu e o Cr com 77,7% e 59,0 % respetivamente, estes dois últimos com maiores ER do que as observadas nos ensaios em descontinuo da Fase Experimental II. A sorção dos três metais foi mais elevada entre o 4º e o 5º ciclo, com remoções médias de 99,9%, 89,0%, e 76,8% para o Zn, Cu e Cr, respetivamente. Nos primeiros 2 ciclos registaram-se as remoções mais baixas, com valores médios de 94,5%, 57,9% e 40,7%. A remoção foi mais instável no caso de Cu e Cr, enquanto para o Zn foi estável ao longo do tempo.

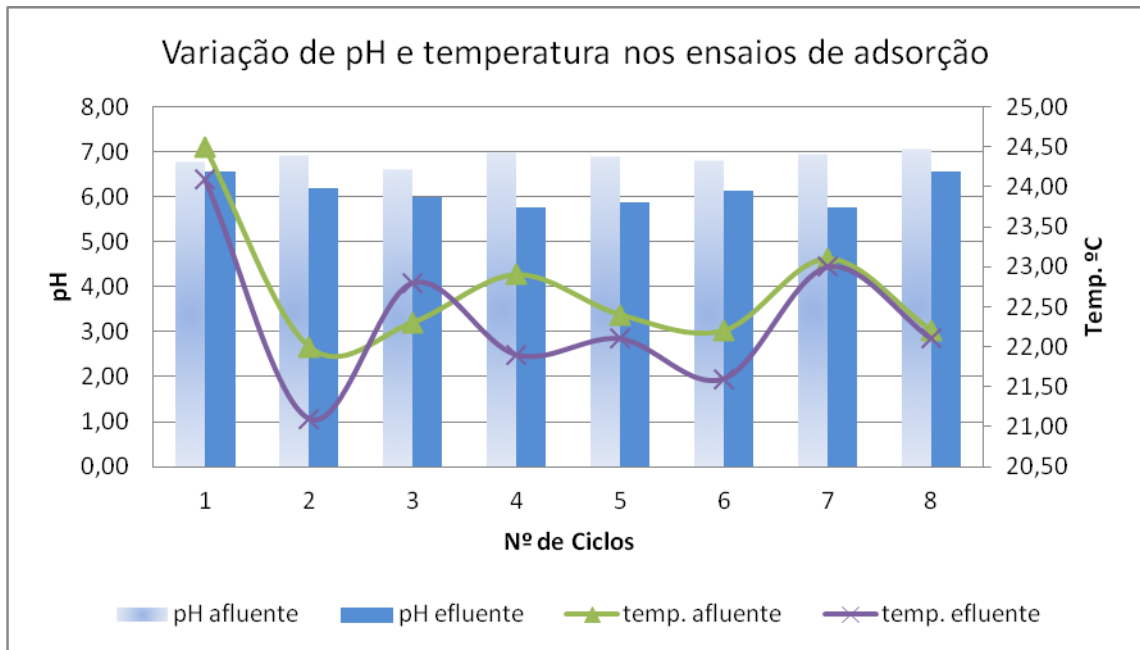


Figura 5.24 - Variação do pH e da temperatura ao longo do tempo de ensaio na Fase Experimental IV

Na Figura 5.26 apresenta-se o  $q_s$  removido ao longo dos 28 dias para cada metal. A massa média removida para cada metal foi de 4,97 mg, 6,64 mg e 8,66 mg para o Cr, Cu e Zn, respetivamente, a que corresponderam valores médios de  $q_s$  de 1,11 mg Cr/mg, 1,5 mg Cu/mg e 1,94 mg Zn/mg. No período rendimento mais elevado os valores médios de  $q_s$  sobem para 1,3 mg Cr/mg, 1,61 mg Cu/mg e 1,99 mg Zn/mg.

Nos ensaios em coluna (Fases Experimentais II e IV), observou-se remoção média de 1,43 mg Cr/L (cerca de 2,43 mg em massa e uma ER de 29,1%), nos ensaios em descontinuo, e 2,92 mg Cr/L (cerca de 4,97 mg em massa e uma ER de 59%), nos ensaios em contínuo, que são muito superiores ao observado nos ensaios em *batch*, onde o Cr praticamente não foi removido. Estes resultados indicam que o aumento do tempo de contacto de 24 h (Fase Experimental I) para 3,5 d e 4,4 d (Fases Experimentais II e IV, respetivamente) parece ter tido mais influencia na remoção deste metal do que o aumento de massa de solo, tal como foi também observado por Singh *et al.* (1998) e Farm (2002) em colunas à base de silicato de cálcio e zeólitos aluminosilicatados.

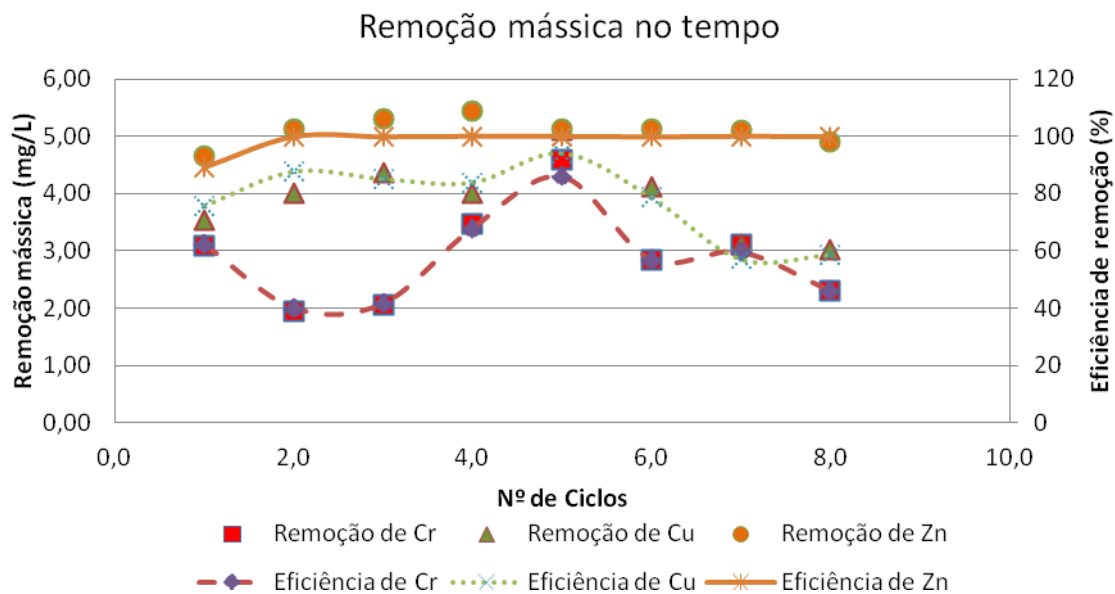


Figura 5.25 - Variação da remoção dos três metais ao longo do tempo do ensaio na Fase Experimental IV.

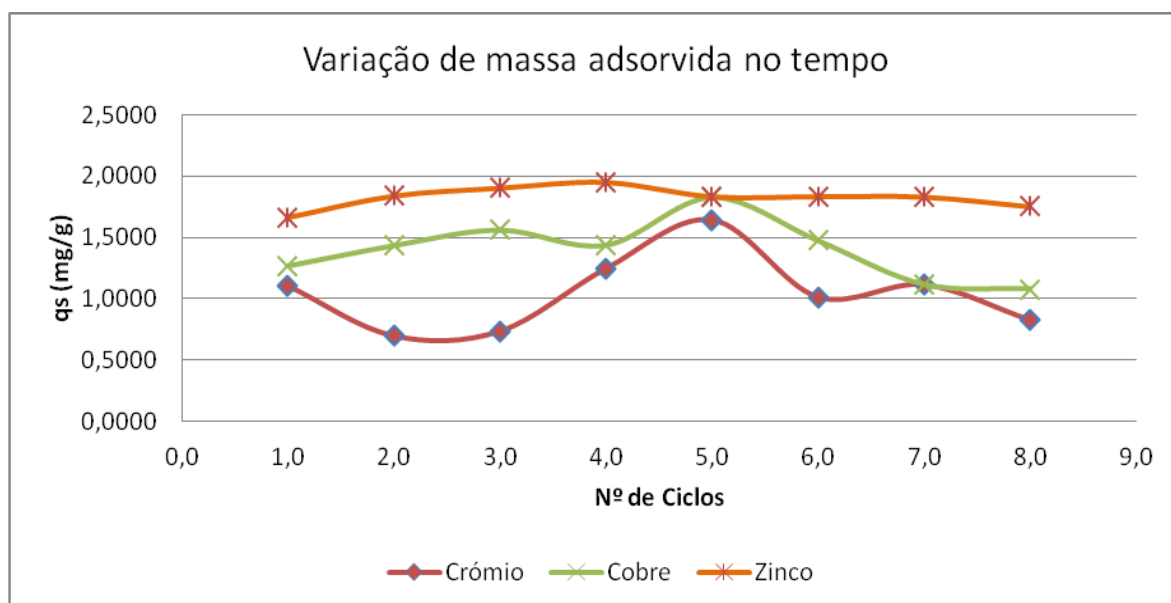


Figura 5.26 - Variação da massa sorvida para os três metais pesados ao longo do ensaio na Fase Experimental IV.

A remoção de Cu e Zn foi também elevada nos ensaios em coluna com valores médios de 2,88 mg Cu/l (cerca de 4,9 mg em massa e uma ER de 58,1%) e 4,9 mg Zn/l (cerca de 8,3 mg em massa e uma ER de 97,6%), nos ensaios em descontínuo, e 3,9 mg Cu/l (cerca de 6,6 mg em massa e uma ER de 77,7%) e 5,1 mg Zn/l (cerca de 8,7 mg em massa e uma ER de 98,6%), nos

ensaios em contínuo. Estes valores são inferiores à remoção média observada para ambos os metais nos ensaios da Fase Experimental I, onde foi utilizada uma razão solo/liquido mais baixa, um tempo de contacto de 24 h e onde os valores de pH foram mais baixos. Farm (2002) obteve ER superiores para o Cr (75%) e inferiores para o Cu (72%) e Zn (78%) em colunas de alimentação continua com cargas hidráulicas superiores (entre 0,063 e 0,17 m/d) às utilizadas neste trabalho (0,057 m/d) e pH superiores (entre 6,5 e 7), tendo a remoção dos metais ocorrido essencialmente por complexação e precipitação na forma de hidróxidos, que é também o modo de remoção mais comum apontado por Fike (2001) para aquele intervalo de pH.

A ocorrência de valores de pH superiores 6 nos ensaios em coluna (valores médios afluentes de 6,3 e 6,9 e efluentes de 5,8 e 6,1 para os ensaios descontínuos e contínuos, respetivamente) é favorável à hidrólise de metais. Assim, estes valores de pH, associados a um maior tempo de contato parece terem favorecido a remoção dos iões  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  e  $\text{Zn}^{2+}$  por complexação e precipitação na forma de hidróxidos, embora possa também ter ocorrido alguma permuta catiónica com  $\text{H}^+$  e uma diminuição de  $\text{OH}^-$  por hidratação de óxidos de alumínio e ferro, uma vez que o pH baixa para valores abaixo de 6 em alguns ensaios. A ligação de grupos hidroxilos a estruturas de alumina, zircónia e sílica que se terão associado ao ião  $\text{Cr}^{3+}$  para formar hidróxidos deste metal e precipitar, foi observado experimentalmente por Vuurman *et al.* (1993).

A menor remoção de Cr em comparação com Cu e Zn pode também ter estado relacionada com a competição das várias espécies de metais em solução que, de acordo com Fike (2001), favorece as espécies de menor carga quando não há variações na força iónica da solução, e o ião  $\text{Cr}^{3+}$  é o que tem carga mais elevada.

Estes ensaios mostram que o solo residual utilizado nestes ensaios possui capacidade reativa para remover Cr, Cu e Zn, por mecanismos de sorção, para concentrações entre 3 e 10 mg/l e para uma gama de pH entre 4,7 e 7,1, podendo ser utilizado em sistemas de alimentação descontínua (aplicáveis a leitos filtrantes ou bacias de detenção ou armazenamento), ou em sistemas de alimentação continua (aplicáveis a lagoas de infiltração), para alturas de enchimento de 20 cm e tempos de retenção hidráulico entre 3,5 e 4,4 d. Assim, este solo pode ser utilizado como meio filtrante reativo daquelas infraestruturas para a remoção daqueles poluentes.

## 5.5. Fase Experimental III - Ensaio descontínuos de biodegradação em coluna

A fim de harmonizar a utilização de termos na apresentação e discussão de resultados, decidiu-se utilizar amónio, nitrato e fosfato associados a N-NH<sub>4</sub> (azoto amoniacal), N-NO<sub>3</sub> (azoto nítrico), e P-PO<sub>4</sub> (fosfato), respetivamente, que aparecem também mais amplamente referidos na bibliografia consultada (Tchobanoglous *et al.*, 2003, Albuquerque, 2003, Wanner *et al.*, 2006, Asano *et al.*, 2007), e porque são aquelas as formas que representam o azoto e o fósforo nos ensaios realizados. A referência à matéria orgânica está associada ao parâmetro CQO.

Os resultados obtidos na Fase Experimental III são apresentados no Anexo II. A variação de CQO, N-NH<sub>4</sub>, N-NO<sub>3</sub> e P-PO<sub>4</sub>, em termos médios, no afluente e efluente, são apresentados no Quadro 5.15. Nas Figuras 5.27 a 5.29 são apresentadas as variações dos parâmetros, à entrada e à saída da coluna, ao longo dos ciclos de operação. Não se apresentam resultados para o OD (mg/l) nos seis primeiros ciclos, porque só se iniciou a sua medição a partir do 6º ciclo.

Quadro 5.15 - Variação de CQO, N-NH<sub>4</sub>, N-NO<sub>3</sub> e P-PO<sub>4</sub> nos ensaios da Fase Experimental III

	CQO (mg/l)		N- NH <sub>4</sub> (mg/l)		N-NO <sub>3</sub> (mg/l)		P-PO <sub>4</sub> (mg/l)	
	Afluente	Efluente	Afluente	Efluente	Afluente	Efluente	Afluente	Efluente
X ±	159,75 ±	36,06 ±	33,68 ±	2,30 ±	9,90 ±	1,38 ±	15,04 ±	3,20 ±
S	14,29	17,74	4,21	1,60	42,48	1,11	8,70	7,35
CV	0,09	0,49	0,13	0,70	1,71	0,81	0,58	2,30

Nota: X - média, S - desvio padrão, CV - coeficiente de variação

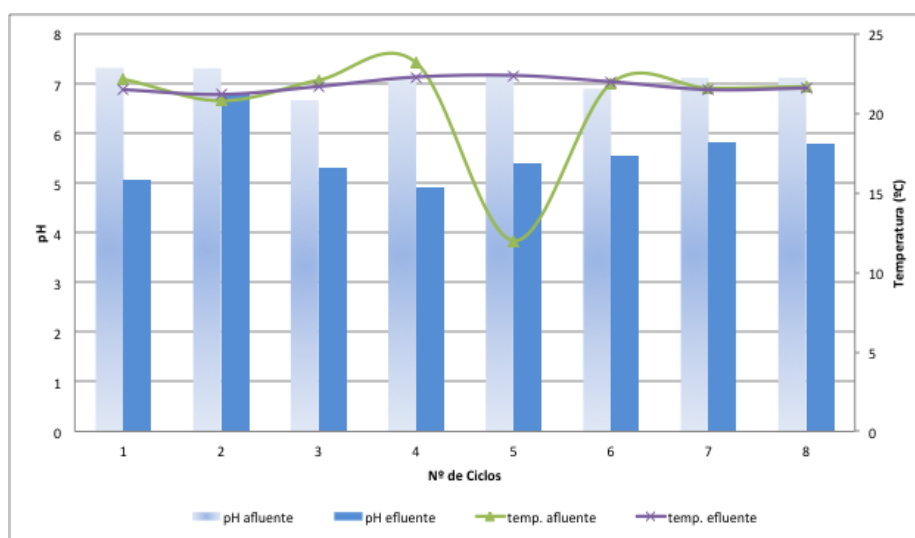


Figura 5.27 - Variação da temperatura e pH ao longo do ensaio - Fase Experimental III

O pH diminuiu do afluente para o efluente, cerca de 1 a 2 pontos, tendo-se registado uma variação constante ao longo de todos os ciclos. A temperatura, tanto de afluente como de efluente, manteve-se aproximadamente constante ao longo dos ciclos, excetuando no 5º ciclo que apresentou um valor afluente mais baixo.

Os resultados mostram que a remoção de matéria orgânica ocorreu ao longo de todo o ensaio, tendo assumido maior significado a partir do 4º ciclo, porque o biofilme já estava estável e bem desenvolvido para poder remover o acetato de forma contínua, tal como também observado por Silva (2013), utilizando agregados artificiais. A ER média de CQO foi de 77%, tendo aumentado 25% dos primeiros três ciclos, para os três últimos. A remoção carbonácea terá ocorrido, quer na presença (mais próximo da superfície da coluna), quer na ausência de oxigénio, por mecanismos como a respiração, desnitrificação e fermentação.

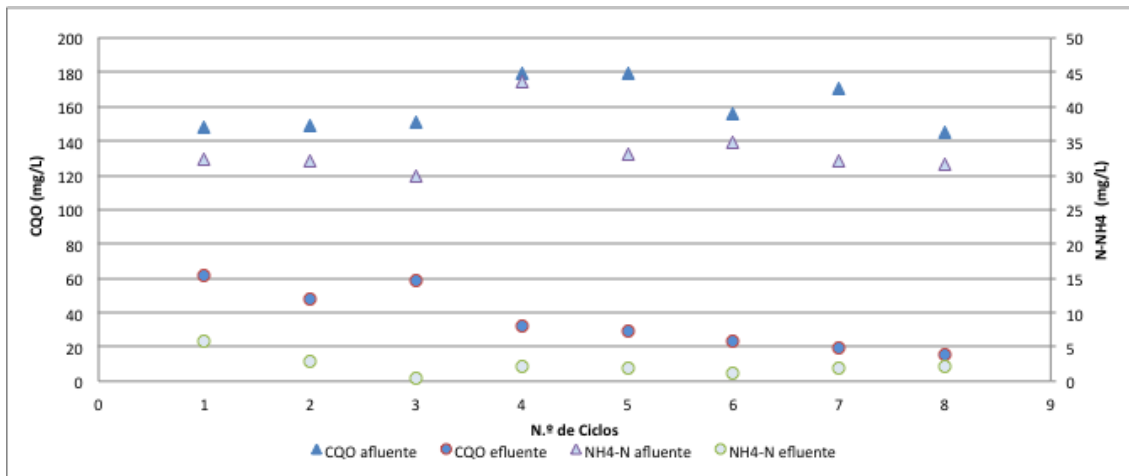


Figura 5.28 - Variação do CQO e N-NH<sub>4</sub> ao longo do ensaio - Fase Experimental III

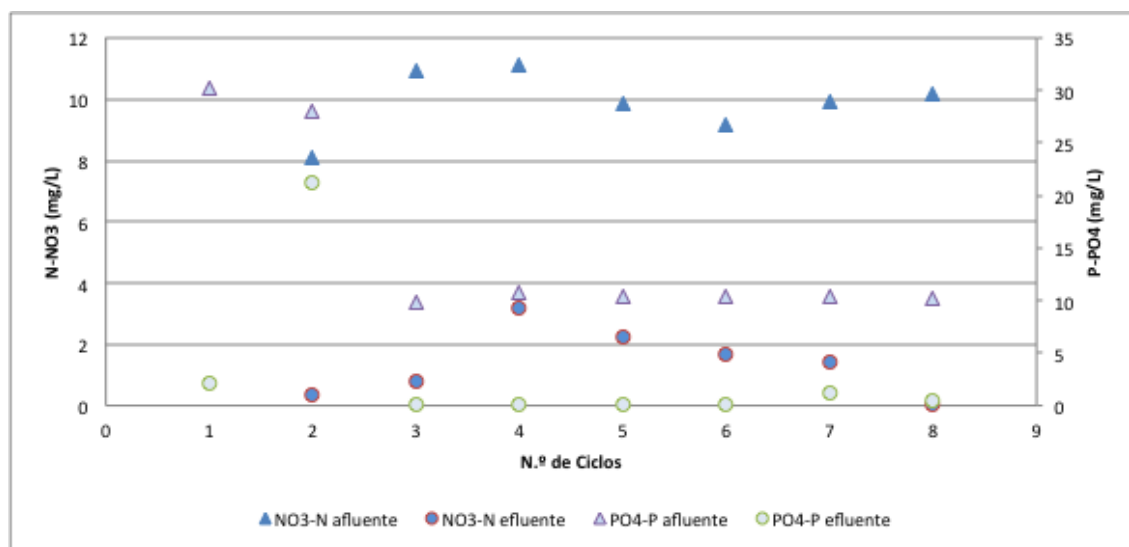


Figura 5.29 - Variação de N-NO<sub>3</sub> e P-PO<sub>4</sub> ao longo do ensaio - Fase Experimental III

A ER de amónio foi, em média, de cerca de 93,1% ao longo de todo o ensaio tendo atingindo no 3º ciclo um ER de 99%, significando que a nitrificação (oxidação de amónio a nitrato na presença de oxigénio) esteve presente. A oxidação de amónio terá ocorrido mais próximo da superfície, onde o oxigénio consegue dissolver-se na massa hídrica por difusão, tal como admitido por Tchobanoglous *et al.* (2003).

A remoção de nitrato foi muito significativa, até porque, além da concentração que foi introduzida no afluente, houve produção de nitrato devido à nitrificação, que terá sido próxima do valor que entrou. A ER média foi de 86,4%, e no último ciclo observou-se uma remoção de 99%. A diminuição de pH indica que houve mais consumo de alcalinidade, que é característico do mecanismo de nitrificação (oxidação de amónio a nitrato, na presença de oxigénio), do que produção, que característico do mecanismo de desnitrificação (redução de nitrato a azoto gasoso, na ausência de oxigénio), tal como referido por Grady Jr. *et al.* (1999). A variação de pH observada (de cerca de 7 para próximo de 5, em média) é também favorável à presença de mecanismos de remoção não convencionais, como referido por Paredes *et al.* (2007).

A remoção de fosfato também foi significativa, com uma ER média de cerca de 87% ao longo de todo o ensaio, tendo atingindo no 5º e 6º ciclo uma ER de 99%. No entanto, contrariamente ao que terá ocorrido com a matéria orgânica, o amónio e o nitrato, a sua remoção biológica no solo é baixa (Asano *et al.*, 2007) e, normalmente, ocorre por biosorção (*i.e.* fica adsorvido nos polímeros que constituem o biofilme) e por complexação e precipitação a pH baixo (normalmente complexa com o alumínio e o ferro, precipitando na forma de fosfatos), tal como referido por Costa (1991) e Ruan & Gilke (1995).

## **5.6. Fase Experimental V - Ensaio contínuo de biodegradação em coluna**

Os resultados obtidos na Fase Experimental V são apresentados no Anexo II. Nesta Fase Experimental foram realizadas amostragens no afluente (antes de entrar na coluna) e no efluente (após a saída da coluna). Embora seja um ensaio contínuo, os resultados foram retirados, em média a cada 3,5 dias, considerando assim esses 3,5 dias como sendo um ciclo, apresentando os resultados também em ciclos.

A variação de CQO, N-NH<sub>4</sub>, N-NO<sub>3</sub> e P-PO<sub>4</sub>, em termos médios, no afluente e efluente, são apresentados no Quadro 5.16. Nas Figuras 5.30 a 5.32 são apresentadas as variações dos parâmetros, à entrada e à saída da coluna, ao longo dos ciclos de operação.

À semelhança do observado nos ensaios em descontinuo, o pH diminuiu do afluente para o efluente, cerca de 1 a 2 pontos, tendo-se registado uma variação constante ao longo de todos os ciclos. A temperatura, tanto de afluente como de efluente, manteve-se aproximadamente constante ao longo dos ciclos.

Quadro 5.16 - Variação de CQO, N-NH<sub>4</sub>, N-NO<sub>3</sub> e P-PO<sub>4</sub> nos ensaios da Fase Experimental V

	CQO (mg/l)		N-NH <sub>4</sub> (mg/l)		N-NO <sub>3</sub> (mg/l)		P-PO <sub>4</sub> (mg/l)	
	Afluente	Efluente	Afluente	Efluente	Afluente	Efluente	Afluente	Efluente
X ±	94,00 ±	22,79 ±	27,06 ±	4,14 ±	11,06 ±	2,53 ±	10,76 ±	3,45 ±
S	18,23	4,72	1,96	2,76	0,75	0,93	0,41	1,29
CV	0,19	0,21	0,07	0,67	0,07	0,37	0,04	0,37

Nota: X - média, S - desvio padrão, CV - coeficiente de variação

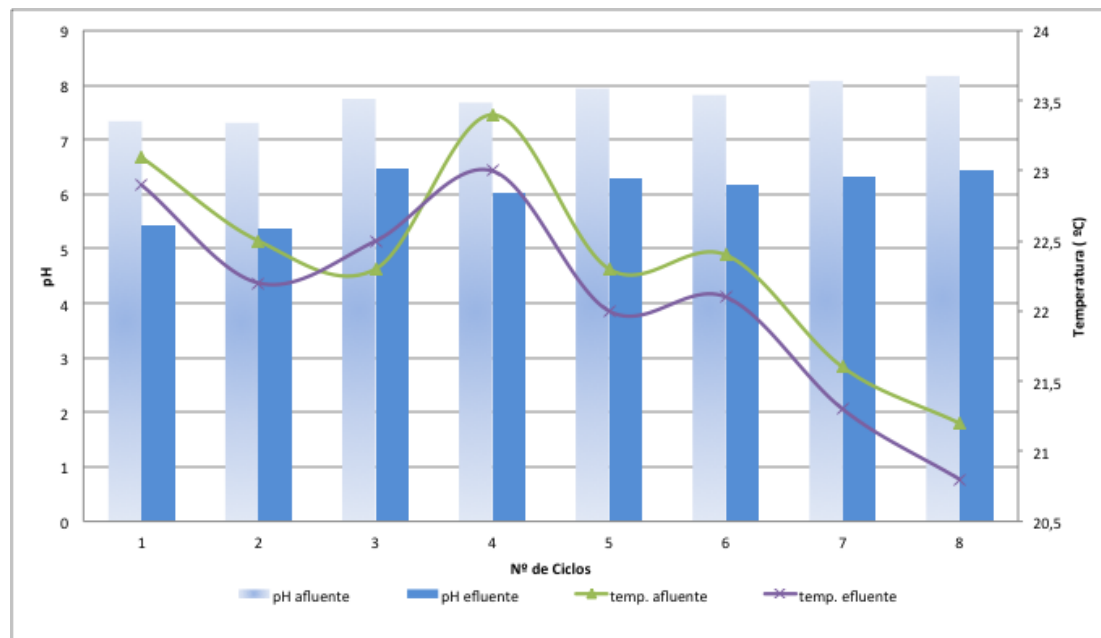


Figura 5.30 - Variação da temperatura e pH ao longo do ensaio - Fase Experimental V

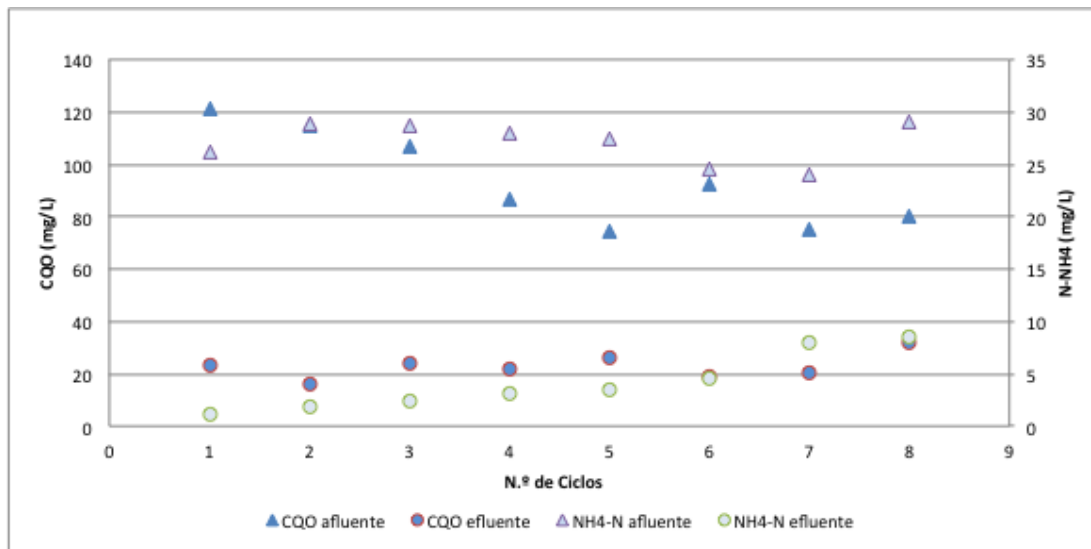


Figura 5.31 - Variação do CQO e N-NH<sub>4</sub> ao longo do ensaio - Fase Experimental V

Os resultados mostram que a remoção de matéria orgânica foi ligeiramente inferior à observada nos ensaios em descontínuo, com uma ER médio de 74,6%, tendo diminuído 11% dos primeiros três ciclos, para os três últimos. Mesmo assim foi superior aos valores obtidos por Albuquerque (2003) e Silva (2013), também com acetato, mas utilizando agregados naturais e artificiais. A remoção carbonácea terá ocorrido pelos mesmos mecanismos referidos nos ensaios descontínuos em coluna.

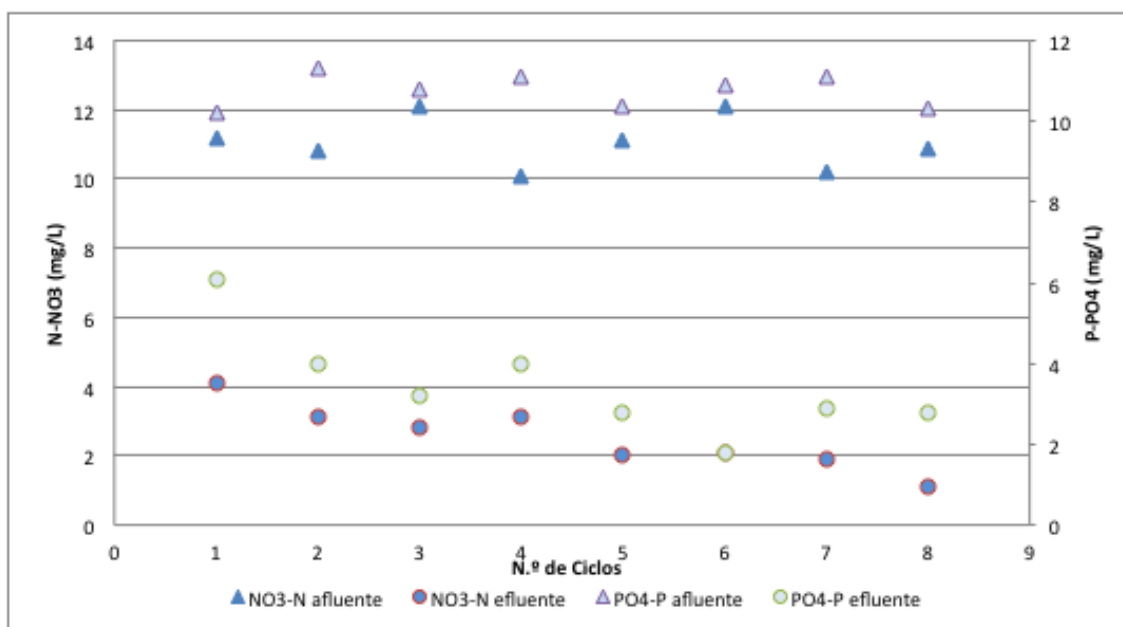


Figura 5.32 - Variação de N-NO<sub>3</sub> e P-PO<sub>4</sub> ao longo do ensaio - Fase Experimental V

A remoção de amónio e nitrato foi ligeiramente inferior aos valores observados nos ensaios em descontínuo, com ER médias de 84,4% e 77,1%, respetivamente, evidenciando a ocorrência de nitrificação, provavelmente em zonas da coluna mais próximas da superfície onde o oxigénio foi mais abundante, e desnitrificação, em zonas da coluna sem oxigénio, que são condições essenciais para o desenvolvimento daqueles mecanismos de remoção de azoto.

A remoção de fosfato foi mais baixa, com uma ER média de cerca de 67,8% ao longo de todo o ensaio, e terá ocorrido por biosorção e complexação/precipitação, tal como nos ensaios em descontínuo.

Para melhor comparar os resultados dos ensaios em descontínuo (Fase Experimental III) e em descontínuo (Fase Experimental V), calcularam-se, a título exemplificativo, as cargas orgânicas aplicadas (COA), as cargas de azoto aplicadas em termos de N-NH<sub>4</sub> (CNA), as cargas orgânicas removidas ( $r_{CQO}$ ) e as cargas de azoto removidas em termos de N-NH<sub>4</sub> ( $r_{NH_4}$ ), todas em mg/l.d. As cargas aplicadas (COA e CNA) foram calculadas multiplicando a concentração afluente pelo volume (ou caudal) afluente à coluna a dividir pela área útil da coluna (área superficial da coluna pela porosidade do solo). As cargas removidas ( $r_{CQO}$  e  $r_{NH_4}$ ) foram calculadas multiplicando a concentração removida (concentração afluente - concentração efluente) pelo volume (ou caudal) afluente à coluna a dividir pela área útil da coluna. Os resultados são apresentados nas Figuras 5.33 e 5.34.

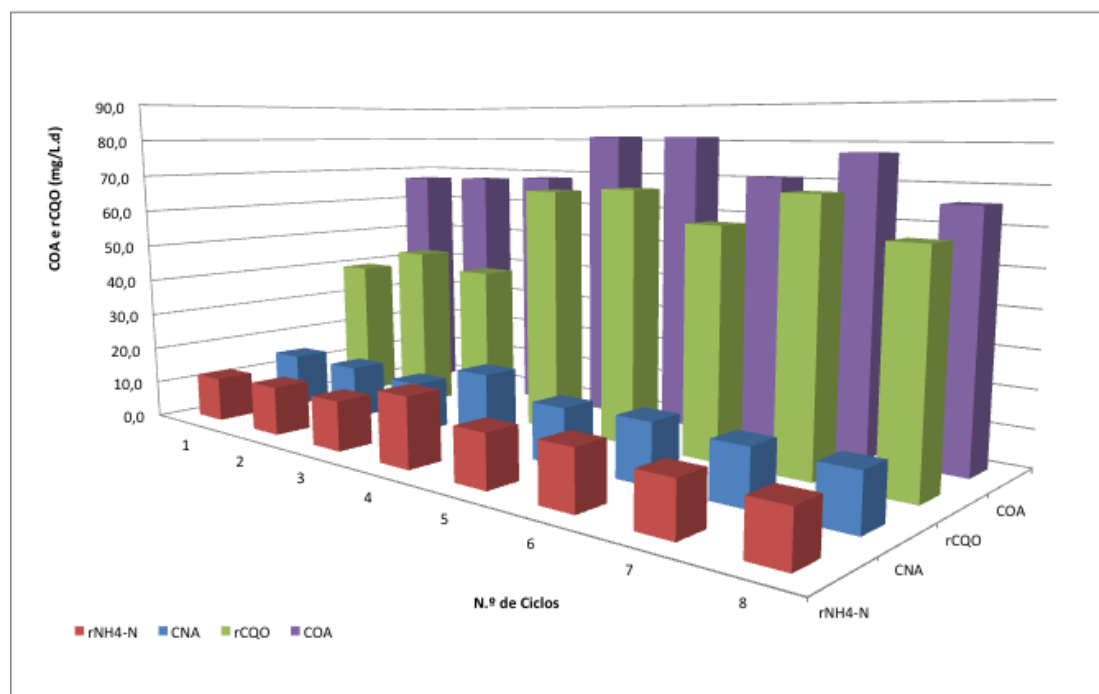


Figura 5.33 - Variação das cargas aplicadas e removidas de CQO e N-NH<sub>4</sub> ao longo do ensaio - Fase Experimental III

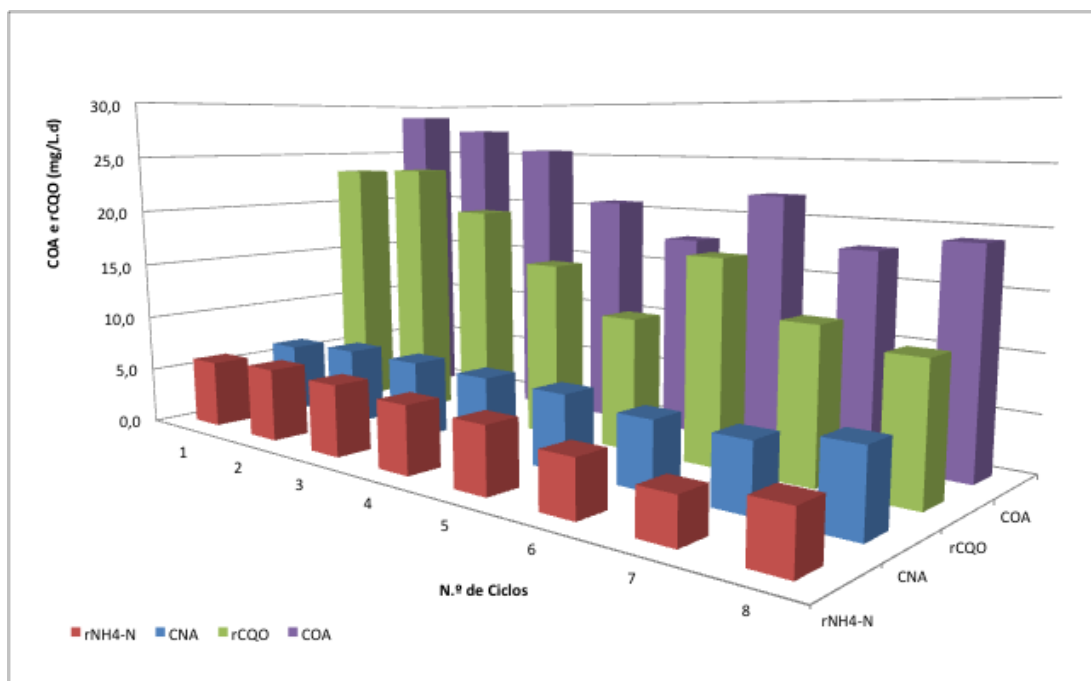


Figura 5.34 - Variação das cargas aplicadas e removidas de CQO e N-NH<sub>4</sub> ao longo do ensaio - Fase Experimental V

Os resultados permitem verificar que o valor médio de  $r_{CQO}$  nos ensaios em descontinuo foi de 56 mg CQO/(l.d), tendo subido para 62,4 mg CQO/(l.d) nos últimos três ciclos, enquanto nos ensaios em contínuo foi de 16,9 mg CQO/(l.h), tendo nos três primeiros ciclos sido observados valores médios de 22,2 mg CQO/(l.h). No que respeita ao amónio, o valor médio de  $r_{NH_4-N}$  nos ensaios em descontinuo foi de 14,2 mg N-NH<sub>4</sub>/(l.d), tendo no 4º ciclo registado o maior valor, com 18,7 mg NH<sub>4</sub>-N/(l.d), enquanto nos ensaios em contínuo foi de 5,4 mg NH<sub>4</sub>-N/(l.h), tendo no 2º ciclo sido atingido o maior valor (6,4 mg NH<sub>4</sub>-N/(l.h)).

A razão entre as cargas mássicas médias removidas de NH<sub>4</sub>-N e CQO ( $\Delta N-NH_4/\Delta CQO$ ) para os 8 ciclos é de 0,25 mg N/mg CQO, para os ensaios em descontinuo, e de 0,32 mg N/mg CQO, para os ensaios em contínuo, sendo, em ambos os casos, indicativo da ocorrência de nitrificação completa (Wanner *et al*, 2006).

Estes ensaios mostram que a remoção de matéria orgânica, amónio, nitrato e fosfato no solo residual em estudo foi elevada, e ocorreu por mecanismos de biodegradação (primeiros 3 poluentes) e de sorção (fosfato), quer em sistemas de alimentação descontínua (aplicáveis a leitos filtrantes ou bacias de detenção ou armazenamento), quer em sistemas de alimentação contínuo (aplicáveis a lagoas de infiltração), para alturas de enchimento de 20 cm e tempos de retenção hidráulico entre 3,5 e 4,4 d, para o intervalo de cargas poluentes admitidas nestes ensaios. Assim, este solo pode ser utilizado como meio filtrante reativo daquelas infraestruturas para a remoção daqueles poluentes.

# Capítulo 6: Conclusões e perspectivas de trabalho futuro

## 6.1. Conclusões

Os resultados deste trabalho permitiram determinar as características do solo residual da Quinta de Gonçalo Martins (Guarda), tendo sido observado que se trata de um solo residual bastante alterado com elevado teor de areia e silte e baixo teor de argilas. A caracterização mineralógica revelou que os principais minerais de origem secundária são a Illite e a gibbsite, que conferem reatividade ao solo através de um complexo que forma com matéria orgânica coloidal (complexo argiloso-coloidal).

O solo pode ser utilizado para a afinação de ART de tratamento secundário, nomeadamente para a remoção de concentrações de crómio, cobre, zinco, matéria orgânica, amónio, nitrato e fósforo, dentro dos intervalos utilizados neste estudo. Os metais pesados e o fósforo são removidos por mecanismos de sorção, enquanto os restantes são removidos por mecanismos de biodegradação associado ao biofilme que se desenvolve nos grão e colides do solo. Apesar do baixo teor de argila, este é suficiente para alcançar um bom rendimento de remoção daqueles poluentes em sistemas descontínuos (*e.g.* leitos filtrantes ou bacias de detenção ou armazenamento para afinação de ART previamente à sua infiltração no solo ou descarga em massa hídrica) e contínuos (*e.g.* lagoas de infiltração para recarga indireta de aquíferos), desde que se utilizem 20 cm de enchimento e tempos de retenção hidráulicos de 3,5 d e 4,4 d, respetivamente.

A remoção de cobre e zinco é mais significativa para valores de pH entre 4,6 e 5,7, ocorrendo para tempos de contacto de 15 minutos e por permuta catiónica com catiões que se libertam do complexo argiloso-coloidal, nomeadamente o ião  $H^+$  (e eventualmente os iões  $Al^{3+}$  e  $Fe^{3+}$ ), sendo a massa daqueles 2 metais praticamente toda removida em baixas razões solo/liquido. O crómio não é removido significativamente nestas condições, porque precisa de valores de pH mais baixo e tempos de contacto mais elevados. Para pH entre 5,8 e 6,3, tempos de contacto entre 3,5 d e 4,4 d e elevadas razões solo/liquido, os 3 metais são removidos consideravelmente e por complexação/precipitação na forma de hidróxidos.

A cinética de reação que permite observar o tempo que a remoção demorou até atingir um equilíbrio pode ser explicada por um modelo de pseudo-primeira ordem para os 3 metais. Quando atingido o estado de equilíbrio da sorção, a remoção de crómio e cobre pode ser explicada pela isotérmica de Freundlich, enquanto a remoção de zinco é explicada pela isotérmica de Langmuir.

A remoção de matéria orgânica, amónio, nitrato e fosfato foi muito significativa, tendo ocorrido por mecanismos de biodegradação para os 3 primeiros compostos (nomeadamente remoção carbonácea, nitrificação e desnitrificação) e por mecanismos de sorção para o fosfato (nomeadamente biosorção e complexação/precipitação).

Assim, a utilização de solos residuais para infraestruturas de afinação ou de infiltração de ART no solo apresenta-se com uma solução viável, que pode também ser económica se utilizada localmente.

## **6.2. Perspetivas de trabalho futuro**

Este trabalho pode ser aprofundado, antevendo-se que poderão ser estudados os seguintes tópicos:

- 1) Avaliação da remoção de mais metais pesados constituintes de ART, escorrências rodoviárias e efluentes industriais para baixas razões solo/liquido e tempos de contacto mais alargados.
- 2) Determinação das concentrações de espécies hidratadas e de aniões e catiões em solução após os ensaios, para melhor avaliar os mecanismos de sorção.
- 3) Avaliação da capacidade reativa da componente fina, aumentando desta forma o teor de argilas.
- 4) Variação da carga hidráulica, para avaliar se este parâmetro influencia na remoção de poluentes.
- 5) Avaliação da remoção de microrganismos patogénicos.
- 6) Viabilidade económica da utilização de solos residuais em estruturas de afinação e infiltração.

# Referências Bibliográficas

## Referências

- 1) Aires-Barros, L. (1991). Alteração e Alterabilidade de Rochas. I.N.I.C., Lisboa, 384 pp.
- 2) Albuquerque, A., Makinia, J., Pagilla, K. (2012). Impact of aeration conditions on the removal of low concentrations of nitrogen in a tertiary partially aerated biological filter. *Ecological Engineering*, 44, 44-52.
- 3) Albuquerque, A. J. (2003). Contribuição para o estudo da remoção de residuais de carbono em filtros biológicos de leito imerso e fluxo descendente. Tese de Doutoramento, Universidade da Beira Interior, Covilhã, 469.
- 4) Amado, L., (2007). Sistemas de tratamento de águas residuais por zonas húmidas artificiais em Portugal Continental. Tese de Mestrado, Departamento de Engenharia Civil da Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra, Coimbra.
- 5) Andrade Pais, L.& Ferreira Gomes, L. (2006). Contribuição para o Conhecimento de Características Mecânicas de Solos Residuais em Ambientes Contaminados. Atas do 10º Congresso Nacional de Geotecnia, Volume 3, Universidade Nova de Lisboa, Lisboa, Portugal, 11 p.
- 6) Anon (1990). Tropical residual soils. *Geological Society Engineering Group Working Party Report*. Quarterly Journal of Engineering Geology, Vol. 23, pp. 1-102.
- 7) APA (2012). Programa nacional para o uso eficiente da água (PNUEA): Implementação para 2012-2010. Agência Portuguesa do Ambiente, Ministério do Ambiente e Ordenamento do Território, Lisboa.
- 8) Asano, T., Burton, F., Leverenz, H., Tsuchihashi, R., Tchobanoglous, G. (2007). Water reuse, McGrawHill, New York, USA.
- 9) ASTM D 4253-83 (1983). Standard Test Methods for Maximum Index Density and Unit Weight of Soils Using a Vibratory Table. American Society for Testing and Materials, West Conshohocken, EUA.
- 10) ASTM D6913-04 (2009). Standard Test Methods for Particle Size Distribution (Gradation) of Soils Using Sieve Analysis. American Society for Testing and Materials, Philadelphia, EUA, 3 p.
- 11) ASTM D4318-98 (1999). Standard Test Methods for Liquid Limit, Plastic Limit, and Plasticity Index of Soils. American Society for Testing and Materials, Philadelphia, EUA, 14 p.

- 12) ASTM D422-63 (1998). Standard Test Methods for Particle-Size Analysis of Soils. American Society for Testing and Materials, Philadelphia, EUA, 8 p.
- 13) ASTM D854-98 (1998). Standard Test Methods for Specific Gravity of Soil Solids by Water Pycnometer. American Society for Testing and Materials, Philadelphia, EUA, 7 p.
- 14) ASTM D2922-96 (1996). Standard Test Methods for Density of Soil and Soil-Aggregate in Place by Nuclear Methods (Shallow Depth). American Society for Testing and Materials, Philadelphia, EUA, 5 p.
- 15) ASTM D1556-90 (1996). Standard Test Methods for Density and Unit Weight of Soil in Place by the Sand-Cone Method. American Society for Testing and Materials, Philadelphia, EUA, 7 p.
- 16) ASTM D2487-11 (2011). Practice for Classification of Soils for Engineering Purposes (Unified Soil Classification System). American Society for Testing and Materials, Philadelphia, EUA, 11 p.
- 17) ASTM D2937-94 (1994). Standard Test Methods for Density of Soil in Place by the Drive Cylinder Method. American Society for Testing and Materials, Philadelphia, EUA, 4 p.
- 18) ASTM D4254-83 (1992). Standard Test Methods for Minimum Index Density and Unit Weight of Soils and Calculation of Relative Density. American Society for Testing and Materials, Philadelphia, EUA, 9 p.
- 19) Bandejas, R. (2009). Avaliação da Influência da Vegetação na Variação das Características Hidrodinâmicas em Leitões de Escoamento Subsuperficial e Horizontal. Tese de Mestrado, Universidade da Beira Interior, Covilhã, 111pp.
- 20) Barroso, E. (1993). Estudo das características geológicas e do comportamento geotécnico de um perfil de imemperismo em leptinito. Dissertação de Mestrado, IGEO/UFRJ. Rio de Janeiro.
- 21) Bedient, P., Rifai, H. e Newell, C. (1999). Groundwater contamination - transport and remediation, Prentice Hall PTR, New Jersey, EUA.
- 22) Begonha, A. (1989). Alteração das rochas graníticas do Norte e Centro de Portugal - uma contribuição. Tese de Mestrado. Universidade Nova de Lisboa, Lisboa, 249 pp.
- 23) Blight, G. E. (1997). Mechanics of Residual Soils. Blight, G. E., (editor). Technical Committee 25 on The Properties of Tropical and Residual Soils of the Int. Soc. For Soil Mech. And Found. Eng. Balkema, Rotterdam. 237pp.
- 24) Borba, R. & Camargo, O. (2009). Variação dos valores de  $K_D$  de Metais Pesados ao longo de perfil do solo. *I Congresso Internacional de Meio Ambiente Subterrâneo*, São Paulo, Brasil.

- 25) Borges, A. F. (1996). Avaliação dos mecanismos de transporte de Hexaclorociclohexano (HCH) no Solo da Cidade dos Meninos, Duque de Caxias, RJ. Dissertação de Mestrado, Departamento de Engenharia Civil - PUC-Rio. 205 p. (citado por Costa, 2002)
- 26) Bower H. (2002). Artificial recharge of groundwater: hydrogeology and engineering. *Hydrogeology Journal*, N.10, 121-142.
- 27) Brand, E. W. & Phillipson H.B. (1985). Sampling and testing of residual soils. A review of international practice. *Technical Committee on Sampling and Testing of Residual Soils of the ISSMGE*. Scorpion Press, Hong Kong. 194 pp.
- 28) Brás, I., (2005). Utilização da casca de pinheiro como adsorvente para a remoção de pentaclorofenol de águas contaminadas. Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, Porto, Portugal.
- 29) Bueno, B. S.; Lima, D. C. & Minette, E. (1992). Geotechnical Aspects of Viçosa Soils. *Proc. US/Brazil Geotechnical Workshop on Applicability of Classical Soil Mechanics Principles to Structured Soils*, Belo Horizonte, Minas Gerais State, Brazil, pp. 349-354.
- 30) Camargo, O.A., Moniz, A.C., Jorge, J.A., Valadares, J. (1986). Métodos de Análise Química, Mineralógica e Física de Solos. Instituto Agronômico de Campinas. Campinas: Instituto Agrônômico, Campinas, Brasil, 94p.
- 31) Carneiro, S. (2011). Variação Temporal da Densidade do Solo e do Grau de Compactação de um Latossolo Vermelho sob Plantio Direto Escarificado. Tese de Mestrado, Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, S. Paulo, Brasil.
- 32) Carvalho, J.B.Q.; Simmons, J.V. (1997). Mechanical of residual soils - 'Mineralogy and microstructure' (chapter 3). Eds. Blight, Balkema/Rotterdam/Brookfield.
- 33) Cavaleiro, V.M.P. (2001). Condicionantes Geotécnicas à Expansão do Núcleo Urbano da Covilhã. Tese de Doutorado, Universidade da Beira Interior, Covilhã, 500 pp.
- 34) Cetin S., Pehlivan, E. (2007). The use of fly ash as a low cost, environmentally friendly alternative to activated carbon for the removal of heavy metals from aqueous solutions. *Colloids and Surfaces Aspects*, V. 298, N. 1-2, 83-87.
- 35) Chaari, I., Medhioub, M. e Jamoussi, F. (2011). Use of Clay to remove Heavy Metals from Jebel Chakir Landfill Leachate, *Journal of Applied Sciences in Environmental Sanitation*, volume 6, Number 2: 143-148.
- 36) Collares, E. G. & Lorandi, R. (1994). Geotechnical characterization of weathered material in tropical regions. *Proc. 7<sup>th</sup> Congress Int. Assoc. Engng. Geology*, Lisbon, vol. 5, pp. 3433-3439.
- 37) Collins, K. (1985). Towards characterization of tropical soil microstructure. *1 Int. Conf. on Geomechanics in Tropical Lateritic and Saprolitic Soils*. Vol. 1, pp. 85-96. Brasília, Brasil.

- 38) Costa, P. O. S, (2002) Avaliação em laboratório, do transporte de contaminantes no solo do aterro sanitário de Sauípe/Ba. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil - Geotecnia) - Departamento de Engenharia Civil, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro.
- 39) Costa, M., (1996). Estudo de tratabilidade da água da albufeira de Crestuma - Lever pelo processo de filtração direta. Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, Porto, Portugal.
- 40) Costa, J. Botelho da; (1999). Caracterização e Constituição do Solo. Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa, 4ª ed.
- 41) Couto, G., (2009). Utilização da serragem de Eucalyptus sp. na preparação de carvões ativados. Universidade Federal de Lavras, Minas Gerais, Brasil.
- 42) Csobán, K., Párkányi - Berka, M., Joó, P., Behra, P. (1997) Sorption experiments of Cr (III) onto silica. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 141, 347 - 364.
- 43) Danziger, F. A. B.; Politano, C. F. & Danzinger, B. R. (1998). CPT - SPT correlations for some Brazilian residual soils. *Geotechnical Site Characterization. Proc. 1<sup>st</sup> Int. Conf. on Site Characterization, ISC'98*, Atlanta, USA, Balkema, vol. 2, pp. 907-912.
- 44) Daniel, C., (2009). Remoção do fenol em solução aquosa por adsorção em carvão ativado. Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa, Lisboa, Portugal.
- 45) Das, B. (2007). Fundamentos da Engenharia Geotécnica. 6ª Edição (traduzida em português), Thomson, S. Paulo, Brasil, 561 p.
- 46) Decreto-Lei 236/98 - Normas, critérios e objetivos de qualidade com a finalidade de proteger o meio aquático e melhorar a qualidade das águas em função dos seus principais usos. DR- I Série A de 1 de Agosto de 1998.
- 47) Decreto-Lei 152/97 - Tratamento de águas residuais urbanas. DR-I Série A, 19 de Junho de 1997.
- 48) Dermatas D., Meng X. (2003). Utilisation of fly ash for stabilisation/solidification of heavy metal contaminated soils. *Engineering Geology*, V. 70, 337-394.
- 49) Duarte, I.M.R. (2002). Solos Residuais de Rochas Granitóides a Sul do Tejo: Características Geológicas e Geotécnicas, Tese de Doutoramento, Universidade de Évora, Évora, 400 pp.
- 50) EMBRAPA (1997). Manual de Métodos de Análise de Solo. Centro Nacional de Pesquisa de Solo. 2ª Ed., Rio de Janeiro, Brasil, 212 p.
- 51) Essandoh, H., Tizaoui, C., Mohamed, M., Amy, G., Brdjanovic, D. (2011). Soil aquifer treatment of artificial wastewater under saturated conditions. *Water Research*, 45: 4211-4226.

- 52) Fael, C. (2007). Erosões Localizadas Junto de Encontros de Pontes e Respetivas Medidas de Proteção. Tese de Doutoramento, Universidade da Beira Interior, Covilhã.
- 53) Faria, P. A. G. (2005). Propriedades composicionais e geotécnicas de solos argilosos em obras rodoviárias. Tese de Doutoramento da Universidade de Aveiro. Aveiro. 284 pp.
- 54) Färm, C. (2002) Metal sorption to natural filter substrates for storm water treatment - column studies. *The Science of the Total Environment* **298**, 17-24.
- 55) Fernandes, M. (1994). Mecânica dos Solos. Volume I, FEUP, Porto, 619 p.
- 56) Fernandes, M. (2011). Mecânica dos Solos: Conceitos e Princípios Fundamentais, Volume I, 2ª Edição, FEUP, Porto, 463 p.
- 57) Fike (2001). Sorption of cadmium, copper, lead, and zinc as influenced by pH, ionic strength and selected soil components. PhD Thesis, Virginia Polytechnic Institute and State University, Virginia, EUA, 2001.
- 58) Fiúza, A., (2002). Limpeza e reabilitação de solos contaminados. Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, Porto, Portugal.
- 59) Fookes, P.G.; Dearman, W.R.; Franklin, J.A. (1971). Some engineering aspects of rock weathering with field examples from Dartmoor and elsewhere. *Quarterly Journal of Engineering Geology*, vol. 4, pp. 139-185.
- 60) Fookes, P.G.; Gourley, C.S.; Ohikere, C. (1988). Rock weathering in engineering time. *Quarterly Journal of Engineering Geology*, Vol. 21, pp. 33-57.
- 61) Geada, O., (2006). Remoção de corantes têxteis utilizando resíduos agrícolas da produção de milho. Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, Porto, Portugal.
- 62) Grady, J. W., Daigger, G., Lim, H. (1999). Biological waste water treatment, Marcel Decker, Basel, Suíça.
- 63) Grohmann, F. (1972). Superfície Específica do Solo de Unidades de Mapeamento do Estado de São Paulo. Volume 31, Instituto Agronómico do Estado de São Paulo, São Paulo, Brasil, 165 p.
- 64) Gomes, C. F. (2002). Argilas. Aplicações na Indústria. O Liberal, Empresa de Artes Gráficas, Lda. P.p. 336
- 65) Gomes, C. F. (1998). Argilas. O que são e para que servem. Fundação C. Gulbenkian, Lisboa, 457 p.
- 66) Hans-Jürgen, B., Graf, K., Kappl, M. (2003). Physics and Chemistry of Interfaces, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co KGaA, Reino Unido.
- 67) Hencher, S. R. & Martin, R. P. (1982). The description and classification of weathered rocks in Hong Kong for engineering purposes. *Proc. 7<sup>th</sup> Southeast Asian Geotechnical Conference*, Hong Kong, vol. 1, pp.125-142.

- 68) Hernandez-Ramirez, O., Holmes, S. M. (2008). Novel and modified materials for wastewater treatment applications. *Journal of Materials Chemistry*, v. 18, n. 24, 2751-2761.
- 69) Howat, M. D. (1988). Written discussion in reply to the question raised by Rocha & Queiroz: The in situ strength of saturated decomposed granite. *Proc. 2<sup>nd</sup> Int. Conf. Geomechanics in Tropical Soils*, Singapore, vol. 2, pp. 603.
- 70) Howat, M. D. & Cater, R. W. (1985). Passive strength of completely weathered granite. *Proc. 1<sup>st</sup> Int. Conf. Geomech. in Tropical, Lateritic and Saprolitic Soils*, Brasilia, vol. 2, pp. 371-379.
- 71) Irfan, T.Y. (1996). Mineralogy, fabric properties and classification of weathered granites in Hong Kong. *Quarterly Journal of Engineering Geology*, Vol. 29, pp. 5-35.
- 72) ISO/TS 17892-12 (2004). Geotechnical Investigation and Testing, Laboratory Testing of Soil, Part 12: Determination of Atterberg Limits. International Organization for Standardization, Geneva, Suíça, 12 p.
- 73) ISO/TS 17892-4 (2004). Geotechnical Investigation and Testing, Laboratory Testing of Soil, Part 4: Determination of Particle Size Distribution. International Organization for Standardization, Geneva, Suíça, 26 p.
- 74) ISO/TS 17892-3 (2004). Geotechnical Investigation and Testing, Laboratory Testing of Soil, Part 3: Determination of Particle Density, Pycnometer Method. International Organization for Standardization, Geneva, Suíça, 7 p.
- 75) ISO/TS 17892-2 (2004). Geotechnical Investigation and Testing, Laboratory Testing of Soil, Part 2: Determination of Density of Fine-Grained Soil. International Organization for Standardization, Geneva, Suíça, 11 p.
- 76) 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*, vol. 246, 435-443.
- 77) Kallali, H., Anane, M., Jellali, S. e Tarhouni, J. (2007). GIS- Based multi-criteria analysis for potencial wastewater aquifer recharge sites. *Desalination*, vol.215, 111-119.
- 78) Koppelman, M., Emerson, A., Dillard, J. (1980) Adsorbed Cr (III) on Chlorite, Illite and Kaolinite: on X-Ray photoelectron spectroscopic study. *Clays and Clay Minerals*, Vol. 28, No. 2, pp. 119-124.
- 79) Knox, R.C., Sabatini, D.A e Canter, L.W. (1993) Subsurface Transport and Fate Processes. Lewis Publishers. Florida, USA, 430 pp.
- 80) Lee, I. K. & Coop M. R. (1995). The intrinsic behavior of a decomposed granite soil. *Géotechnique*, 45, n° 1, pp. 117-130.

- 81) Leitão T. E., Barbosa A.E., Ikävalko, V., Menezes, J.T.M, Zakharova, T. V. (2002). Avaliação e gestão ambiental das águas de escorrências de estradas - 2º Relatório, Proc. 0607/1/14666. Departamento de Hidráulica - Grupo de Investigação de Águas Subterrâneas - Laboratório Nacional de Engenharia Civil.
- 82) Leroueil, S. & Vaughan, P. R. (1990). The general and congruent effects of structure in natural soils and weak rocks. *Géotechnique*, 40, nº3, pp. 467 - 488.
- 83) Little, A. L. (1969). The engineering classification of residual tropical soils. *Proc. Spec. Session on Eng. Props. Lateritic Soils. 7<sup>th</sup> Int. Conf. Soil Mech. & Found. Eng.*, Mexico City, pp. 1-10.
- 84) LNEC E 239 (1970). Especificação LNEC: Análise Granulométrica por peneiração Húmida. Laboratório Nacional de Engenharia Civil, Lisboa, Portugal, 3 p.
- 85) LNEC E 204 (1967). Especificações LNEC: Determinação da Baridade seca “in situ” pelo Método da Garrafa de Areia. Laboratório Nacional de Engenharia Civil, Lisboa, Portugal, 4 p.
- 86) LNEC E 196 (1966). Especificação LNEC: Análise Granulométrica. Laboratório Nacional de Engenharia Civil, Lisboa, Portugal, 9 p.
- 87) Lukman S., Essa M., Mu'azu N., Bukhari A., Basheer C. (2013). Adsorption and desorption of heavy metals onto natural clay material: Influence of initial pH. *J. of Environmental Science and Technology*, V. 6, N. 1, 1-15.
- 88) MAOT (2001). Programa nacional para o uso eficiente da água (PNUEA). LNEC, ISA, Ministério do Ambiente e Ordenamento do Território, Lisboa.
- 89) Marecos do Monte, M. H., Albuquerque, A. (2010). Reutilização de águas residuais., Guia Técnico Nº 14. ISEL. Lisboa, Portugal, 319.
- 90) Martin, R. P. & Hencher, S. R. (1986). Principles for description and classification of weathered rocks for engineering purposes. In Hawkins A. B. (ed.), *Site Investigation Practice: Assessing BS5930*, Geological Society, Engineering Geology Special Publication, London, 2, pp. 299-308.
- 91) Martins, M. (2011). Remoção de zinco em solução aquosa por filtração reativa: efeito da constituição do meio do meio filtrante. Tese de Mestrado, Universidade do Minho, Braga, Portugal.
- 92) Meunier, A. & Velde, B. (2004), Illite, Springer, Germany.
- 93) 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. 117-162
- 94) Mitchell, J. K. (1976). Fundamentals of soil behavior. Chichester: Wiley.

- 95) Neto, N., (2002). Adsorção de Micropoluentes por Casca de Pinheiro. Faculdade de Engenharia Civil da Universidade do Porto, Porto, Portugal.
- 96) NP-143 (1969). Determinação dos Limites de Consistência. IGPAI - Repartição de Normalização, Lisboa, Portugal, 6 p.
- 97) NP-83 (1965). Determinação da Densidade das Partículas. IGPAI - Repartição de Normalização, Lisboa, Portugal, 4 p.
- 98) Novais Ferreira, H. (1985). Characterisation, identification and classification of tropical laterite and saprolitic soils for geotechnical purposes. *Proc. Of 1<sup>st</sup> Int. Conf. on Tropical Saprolitic and Lateritic Soils*, Brasília. Relatório n.º76/85, NGR, LNEC, Lisboa, 33 p.
- 99) Oliveira, J. (2008). Estudo da Influência do Material de Enchimento na Remoção de Matéria Orgânica, Azoto e Sólidos em Leitões de Macrófitas do Tipo ESSH. Tese de Mestrado. Universidade Nova de Lisboa. Lisboa.
- 100) Ollier, C. D. (1984) - *Weathering*. Longman. London.
- 101) Ollier, C. D. (1991) - *Ancient Landforms*. Belhaven Press.
- 102) Opoku, B. (2007). Suitability of different reactive filter media for onsite wastewater. Tese de Mestrado, KTH Royal Institute of Technology, Estocolmo, Suécia.
- 103) Paredes D., Kuschik P., Mbvette T., Stange F., Müller R. e Köser H. (2007). New aspects of microbial nitrogen transformations in the context of wastewater treatment - a review. Eng. Life Sci., 7, 1, 13-25.
- 104) Pereira, F., (2008). Remoção de íons zinco (II) de efluentes derivados de processos de galvanoplastia utilizando rejeitos de fibras vegetais modificadas quimicamente. Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, Brasil.
- 105) Purchas, B., (1997). Handbook of Filtration Media. s.l.: Elsevier Advanced Technology.
- 106) Ramísio, P. (2007). Retenção de metais pesados de escorrências rodoviárias por filtração reativa. Tese de Doutoramento, Departamento de Engenharia Civil da Universidade do Minho, Braga, Portugal.
- 107) Reinert, D., Reichert, J. (2006). Propriedades Físicas do solo. Universidade de Santa Maria: Centro de Ciências Rurais, Santa Maria, Brasil, 17 p.
- 108) Richards, P. & Reynolds, T., (1995). Unit operations and process in environmental engineering. Boston, USA: PWS Publishing Company.
- 109) Rodrigues, C. M. G. (2003). Caracterização Geotécnica e Estudo do Comportamento Geomecânico de um Saprolito Granítico da Guarda. Tese de Doutoramento, Universidade de Coimbra. Coimbra. 649 pp.

- 110) Rossi, A., Hirmas, D., Grahama, R., Sternberg, P. (2008). Bulk density determination by automated three-dimensional laser scanning. *Soil Science Society of America Journal*, 72(6), 1591-1593.
- 111) Ruan, H. D. & Gilkes, R.J. (1995), Kinetics of Phosphate sorption and desorption by synthetic aluminous goethite before and after thermal transformation to hematite, Soil Science and Plant Nutrition, Faculty of Agriculture, University of Western Australia, Nedlands, 6907, Australia.
- 112) Sandroni, S. S. (1985). Sampling and testing of residual soils in Brazil. Sampling and Testing of Residual Soils - a Review of international Practice. ISSMFE Technical Committee on Sampling and Testing of Residual Soils, ISSMFE, pp. 31-50.
- 113) Santamaria, J., Herguido, J., Menéndez, M., Monzón, A. (1999). Ingeniería de reactores, Editorial Síntesis SA, Espanha.
- 114) Schaid, F., *et al.* (2004). In situ test characterization of unusual geomaterial. *Keynote Lecture. Geotechnical & Geophysical Site Characterization*. Ed. A. Viana da Fonseca & P.W.Mayene. Vol. 1, pp. 49-74. Millpress, Rotterdam.
- 115) Schnaid, F. (2005). Geo-characterisation and properties of natural soils by in situ tests. *Keynote Lecture*. 16<sup>th</sup> ICSMGE, Osaka, (1), 3-45. Millpress, Rotterdam.
- 116) Silva, I. C. (2013). Desenvolvimento de Agregados Artificiais por Ativação Alcalina de Lamas Residuais para Utilização no Tratamento de Águas Residuais. Tese de Doutorado. Universidade da Beira Interior, Covilhã, Portugal. pp. 148
- 117) Silva, F. (2011). Estudo do Potencial de Recarga de Aquíferos com Águas Residuais Tratadas utilizando SIG. Tese de Mestrado, Universidade da Beira Interior, Covilhã, 87 pp.
- 118) Silva, J. (2010). Avaliação da capacidade de tratamento de um biofiltro com utilização de agregados geopoliméricos artificiais, Tese de Mestrado em Engenharia Civil, Universidade da Beira Interior, Covilhã, 96 pp.
- 119) Singh D., Rupainwar D., Prasad G., Jayaprakas K. (1998). Studies on the CD(II) removal from water by adsorption. *J. Hazardous Mater.*, V. 60, 29 - 40.
- 120) Soares, M. (2004). Coeficiente de distribuição ( $K_D$ ) de metais pesados em solos do Estado de São Paulo, Tese de Doutorado, Universidade de São Paulo, Brasil, 202.
- 121) Talaat, H.A., El Defrawy, N.M., Abulnour, A.G. e Tawfik, A. (2011). Evaluation of Heavy Metals Removal Using Some Egyptian Clays. *2<sup>nd</sup> International Conference on Environmental Science and Technology IPCBEE vol.6 (2011)*, 37-42.
- 122) Tchobanoglous G., Burton F.L., Stensel H.D. (2003). Wastewater Engineering Treatment and Reuse. 4<sup>a</sup> Edição. McGraw-Hill, Nova York, EUA.

- 123) Teixeira, A., (2000). Remoção de metais pesados de efluentes industriais mediante técnicas de absorção, utilizando como absorventes argilas nacionais. Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, Porto, Portugal.
- 124) Teixeira, W., Toledo, M., Fairchild, T., Taioli, F. (2009). Decifrando a Terra. 2ª edição, Companhia Editorial Nacional, São Paulo, Brasil, 624 p.
- 125) Townsend, F. C. (1985). Geotechnical characteristics of residual soils. *Journal of Geotechnical Engng.*, vo. 111, nº1, pp. 77-94.
- 126) Vargas, M. (1953). Some engineering properties of residual clay soils occurring in southern Brazil. *Actas do 3<sup>rd</sup> Int. Conf. on Soil Mech. And Found. Engin.* , Zurich, pp. 259-268.
- 127) Vargas, M. (1992). Identification and Classification of Tropical Soils. *Proc. US/Brazil Geotechnical Workshop on Applicability of Classical Soil Mechanics Principles to Structured Soils*, Belo Horizonte, Minas Gerais, Brazil, pp. 200-205.
- 128) Vasconcelos, H.,( 2008). Equilíbrio de adsorção de iões metálicos em solução aquosa por quitosanas modificadas com corantes reactivos (RA 2 e RL 16) e agente complexante (H2FMBME). Florianópolis, Brasil: Universidade Federal de Santa Catarina.
- 129) Vasconcelos, L., (1989). Utilização da casca de pinheiro na remoção de metais pesados em águas contaminadas. Centro de Engenharia Química da Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, Porto, Portugal.
- 130) Vaughan, P.R.; Maccarini, M. & Mokhtar, S. M. (1988). Indexing the engineering properties of residual soil. *Quarterly Journal of Engineering Geology*, 21, pp. 69-84.
- 131) Vaughan, P. R. & Kwan, C. W. (1984). Weathering, structure and in situ stress in residual soils. *Géotechnique*, 34, nº 1, pp. 43-59.
- 132) Viana da Fonseca, A. (1996). Geomecânica dos solos residuais do granito do Porto. Critérios para dimensionamento de fundações directas. Tese de Doutoramento. Universidade do Porto. Porto. 774 p.
- 133) Viana da Fonseca, A. *et al.* (1998). Characterization of a saprolitic soil from Porto granite by in situ testing. *Proc. of 1<sup>st</sup> Int. Conf. on Site Characterization - ISC' 98*, Atlanta, USA, BalKema, vol. 2, pp. 1381 - 1387.
- 134) Viana da Fonseca, A. (2008). Caracterização de solos residuais em projecto geotécnico assistido por ensaios. Faculdade de Engenharia, Universidade do Porto, Porto, 90 p.
- 135) Vieira, J. & Ramísio, P. (2006). Avaliação da retenção de metais pesados de escorrências rodoviárias por filtração adsorptiva. *Encontro Nacional de Saneamento Básico (ENaSB)*, Lisboa, APESB.

- 136) Vuurman M., Wachs I., Stufkens D., Oskam A. (1993). Characterization of chromium oxide supported on Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZrO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, and SiO<sub>2</sub> under dehydrated conditions. *Journal of Molecular Catalysis*, V. 80, N. 2, 229-227.
- 137) Wanner, O., Eberl, H., Morgenroth, E., Noguera, D., Picioreanu, C., Rittmann, B., van Loosdrecht, M. (2006). Mathematical modeling of biofilms. *Scientific and Technological Report N° 18*, IWA Publishing, London (UK).
- 138) Wesley, L. D. & Irfan, T. Y. (1997). *Classification of Residual Soils*. In Mechanics of Residual Soils Blight, G. E. (ed.). Technical Committee 25 on The Properties of Tropical and Residual Soils of the Int. Soc. For Soil Mec. And Found. Engng. Balkema, Roterdão, Holanda, pp. 17-29.
- 139) Zaruba, O. & Mencl, V. (1976). Engineering Geology. *Elsevier Scientific*, Amsterdam.
- 140) Zhang, S., Wu, Y., Guo, X., Huang, H. (2008) Adsorption of chormium (III) on lignin. *Bioresource Tecchnology* 99, 7709 - 7715.
- 141) Zuhairi W., Samsudin A., Ridwan N. (2008). The retention characteristics of heavy metals in natural soils using soil column experimete. *Proc. 12th International Conference of the IACMAG*, 1-6 de outubro de 2008, Goa, India, 2405-2411.

## Webgrafia

- 1) Departamento de Geologia, Escola de Minas da Universidade Federal de Ouro Preto, *Espectrometria de Energia Dispersiva de raios-X - EDS, O que é o EDS?* Acedido em 15 de janeiro de 2014, em: <http://www.degeo.ufop.br/laboratorios/microlab/mev.htm>
- 2) Histórico da fertilidade do Solo, *Capacidade de troca de Cátions (CTC)*. Acedido em 20 de Dezembro de 2013, em: <http://dc95.4shared.com/doc/NZmOHHGx/preview.html>



# Anexos



## Anexo I- Resultados dos ensaios de sorção

Quadro 1 - Resultado dos ensaios de sorção para o Crómio (mg/l) - Fase Experimental II

Cr	Data	Ciclos	Aflente			Efluente		
			pH	Temp. (°C)	Ci (mg/L)	pH	Temp. (°C)	Cf (mg/l)
	16-19 nov	1,0	6,31	24,10	5,12	5,76	19,30	3,21
	20-22 nov	2,0	6,38	25,20	4,86	5,48	19,60	2,85
	23-26 nov	3,0	6,28	20,70	4,95	5,44	18,70	3,88
	27-29 nov	4,0	6,32	19,60	5,04	6,26	19,30	3,51
	30 nov-3 dez	5,0	6,26	20,40	4,96	6,16	20,10	3,42
	4-6 dez	6,0	6,38	21,20	4,76	5,95	19,40	3,67
	7-10 dez	7,0	6,32	21,50	4,73	6,09	18,80	3,34
	11-13 dez	8,0	6,45	17,80	4,74	5,60	19,30	3,86

Quadro 2. Resultado dos ensaios de sorção para o Cobre (mg/l) - Fase Experimental II

Cu	Data	Ciclos	Aflente			Efluente		
			pH	Temp. (°C)	Ci (mg/L)	pH	Temp. (°C)	Cf (mg/l)
	16-19 nov	1,0	6,31	24,10	5,05	5,76	19,30	2,16
	20-22 nov	2,0	6,38	25,20	4,82	5,48	19,60	1,56
	23-26 nov	3,0	6,28	20,70	4,85	5,44	18,70	1,97
	27-29 nov	4,0	6,32	19,60	5,11	6,26	19,30	2,52
	30 nov-3 dez	5,0	6,26	20,40	5,03	6,16	20,10	2,01
	4-6 dez	6,0	6,38	21,20	4,83	5,95	19,40	2,44
	7-10 dez	7,0	6,32	21,50	4,93	6,09	18,80	1,96
	11-13 dez	8,0	6,45	17,80	5,02	5,60	19,30	2,02

Quadro 3. Resultado dos ensaios de sorção para o Zn (mg/l) - Fase Experimental II

Zn		Aflente			Efluente		
Data	Ciclos	pH	Temp. (°C)	Ci (mg/L)	pH	Temp. (°C)	Cf (mg/l)
16-19 nov	1,0	6,31	24,10	4,88	5,76	19,30	0,10
20-22 nov	2,0	6,38	25,20	4,91	5,48	19,60	0,10
23-26 nov	3,0	6,28	20,70	4,96	5,44	18,70	0,06
27-29 nov	4,0	6,32	19,60	4,96	6,26	19,30	0,13
30 nov-3 dez	5,0	6,26	20,40	4,98	6,16	20,10	0,15
4-6 dez	6,0	6,38	21,20	5,15	5,95	19,40	0,12
7-10 dez	7,0	6,32	21,50	5,12	6,09	18,80	0,20
11-13 dez	8,0	6,45	17,80	4,96	5,60	19,30	0,10

Quadro 4. Resultado dos ensaios de sorção para o Crômio (mg/l) - Fase Experimental IV

Cr		Aflente			Efluente		
Data	Ciclos	pH	Temp. (°C)	Ci (mg/L)	pH	Temp. (°C)	Cf (mg/L)
18-Jun	1,0	6,78	24,50	4,97	6,56	24,10	1,88
21-Jun	2,0	6,92	22,00	4,88	6,19	21,10	2,93
25-Jun	3,0	6,62	22,30	4,94	5,99	22,80	2,89
28-Jun	4,0	6,98	22,90	5,12	5,76	21,90	1,65
02-Jul	5,0	6,91	22,40	5,34	5,87	22,10	0,76
05-Jul	6,0	6,83	22,20	4,98	6,12	21,60	2,15
09-Jul	7,0	6,97	23,10	5,23	5,77	23,00	2,12
12-Jul	8,0	7,06	22,20	5,02	6,56	22,10	2,71

Quadro 5. Resultado dos ensaios de sorção para o Cobre (mg/l) - Fase Experimental IV

Cu		Aflente			Efluente		
Data	Ciclos	pH	Temp. (°C)	Ci (mg/L)	pH	Temp. (°C)	Cf (mg/L)
18-Jun	1,0	6,78	24,50	4,66	6,56	24,10	1,13
21-Jun	2,0	6,92	22,00	4,56	6,19	21,10	0,56
25-Jun	3,0	6,62	22,30	5,12	5,99	22,80	0,76
28-Jun	4,0	6,98	22,90	4,78	5,76	21,90	0,77
02-Jul	5,0	6,91	22,40	5,43	5,87	22,10	0,32
05-Jul	6,0	6,83	22,20	5,23	6,12	21,60	1,11
09-Jul	7,0	6,97	23,10	5,44	5,77	23,00	2,33
12-Jul	8,0	7,06	22,20	5,13	6,56	22,10	2,12

Quadro 6. Resultado dos ensaios de sorção para o Zn (mg/l) - Fase Experimental IV

Zn		Aflente			Efluente		
Data	Ciclos	pH	Temp. (°C)	Ci (mg/L)	pH	Temp. (°C)	Cf (mg/L)
18-Jun	1,0	6,78	24,50	5,21	6,56	24,10	0,56
21-Jun	2,0	6,92	22,00	5,14	6,19	21,10	0,01
25-Jun	3,0	6,62	22,30	5,32	5,99	22,80	0,01
28-Jun	4,0	6,98	22,90	5,44	5,76	21,90	0,00
02-Jul	5,0	6,91	22,40	5,12	5,87	22,10	0,00
05-Jul	6,0	6,83	22,20	5,13	6,12	21,60	0,01
09-Jul	7,0	6,97	23,10	5,11	5,77	23,00	0,00
12-Jul	8,0	7,06	22,20	4,90	6,56	22,10	0,01



## Anexo II - Resultados dos ensaios de biodegradação

Quadro 1. Resultado dos ensaios de biodegradação para pH, temperatura e OD - Fase Experimental III

Tempo (ciclos)	pH		Temperatura (°C)		OD (mg/l)	
	Afluente	Efluente	Afluente	Efluente	Afluente	Efluente
1	7,32	5,08	22,2	21,5	-	-
2	7,31	6,78	20,8	21,2	-	-
3	6,67	5,31	22,1	21,7	-	-
4	7,1	4,9	23,2	22,3	-	-
5	7,2	5,4	12,0	22,4	-	-
6	6,9	5,54	21,9	22,0	4,98	3,78
7	7,12	5,82	21,6	21,5	5	4,88
8	7,12	5,78	21,7	21,6	4,7	3,64

Quadro 2. Resultado dos ensaios de biodegradação para CQO, N-NH<sub>4</sub>, N-NO<sub>3</sub> e P-PO<sub>4</sub> - Fase Experimental III

Tempo (ciclos)	CQO (mg/l)		NH <sub>4</sub> (mg/l)		N-NO <sub>3</sub> (mg/l)		P-PO <sub>4</sub> (mg/l)	
	Afluente	Efluente	Afluente	Efluente	Afluente	Efluente	Afluente	Efluente
1	148	61,2	32,4	5,76	130	96,8	30,2	2,15
2	149	48,2	32,1	2,86	8,11	0,34	28	21,3
3	151	58,6	29,9	0,327	10,9	0,768	9,8	0,189
4	179	32,5	43,5	2,26	11,1	3,2	10,8	0,101
5	179	29,5	33	2	9,85	2,21	10,4	0,019
6	156	23,7	34,9	1,1	9,15	1,68	10,4	0,015
7	171	19,6	32,1	2	9,91	1,44	10,47	1,25
8	145	15,2	31,5	2,07	10,18	0,01	10,22	0,54

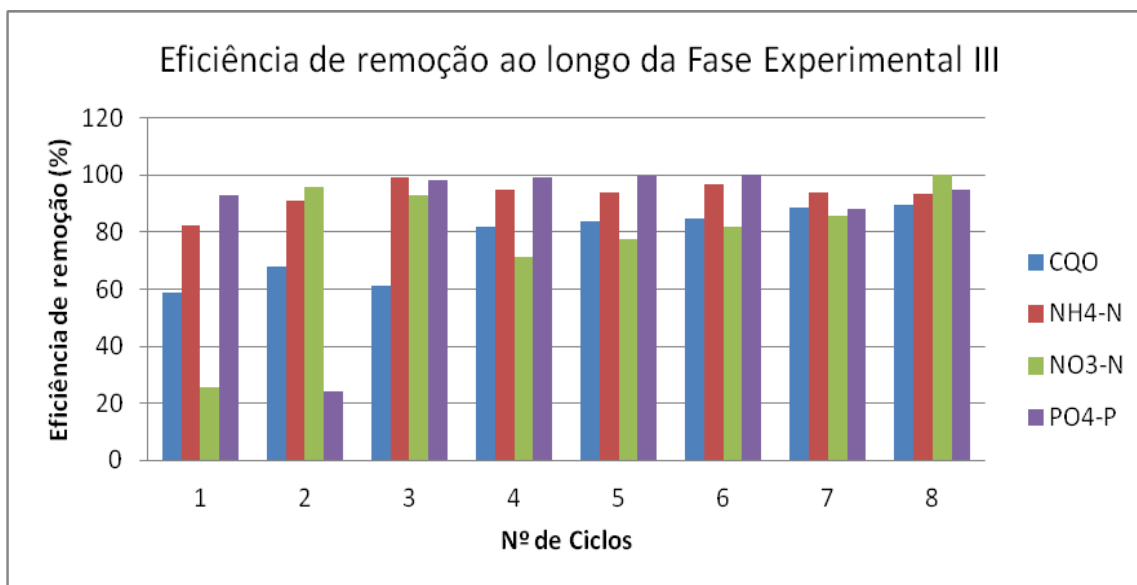


Figura 1. Gráfico referente as eficiências de remoção ao longo da Fase Experimental III

Quadro 3. Resultado dos ensaios de biodegradação para pH, temperatura e OD - Fase Experimental V

Tempo		pH		Temperatura (°C)		OD (mg/l)	
Data	Ciclos	Afluente	Efluente	Afluente	Efluente	Afluente	Efluente
23-Jul	1	7,34	5,44	23,1	22,9	1,59	4,67
26-Jul	2	7,31	5,38	22,5	22,2	2,73	4,23
30-Jul	3	7,75	6,48	22,3	22,5	3,01	4,4
02-Ago	4	7,68	6,04	23,4	23	2,63	4,42
06-Ago	5	7,94	6,28	22,3	22	1,74	3,89
09-Ago	6	7,82	6,16	22,4	22,1	0,85	3,75
13-Ago	7	8,08	6,32	21,6	21,3	0,75	3,31
16-Ago	8	8,17	6,43	21,2	20,8	0,65	2,87

Quadro 4. Resultado dos ensaios de biodegradação para CQO, N-NH<sub>4</sub>, N-NO<sub>3</sub> e P-PO<sub>4</sub> - Fase Experimental V

Tempo		CQO (mg/l)		N-NH <sub>4</sub> (mg/l)		N-NO <sub>3</sub> (mg/l)		P-PO <sub>4</sub> (mg/l)	
Data	Ciclos	Afluente	Efluente	Afluente	Efluente	Afluente	Efluente	Afluente	Efluente
23-Jul	1	121	23,2	26,2	1,19	0	0	0	0
26-Jul	2	115	16	28,8	1,812	0	0	0	0
30-Jul	3	107	23,7	28,7	2,372	0	0	0	0
02-Ago	4	87	22	27,9	3,18	0	0	0	0
06-Ago	5	74,3	25,8	27,4	3,5	0	0	0	0
09-Ago	6	92,4	19,1	24,5	4,48	0	0	0	0
13-Ago	7	75,2	20,7	24	8	0	0	0	0
16-Ago	8	80,1	31,8	29	8,56	0	0	0	0

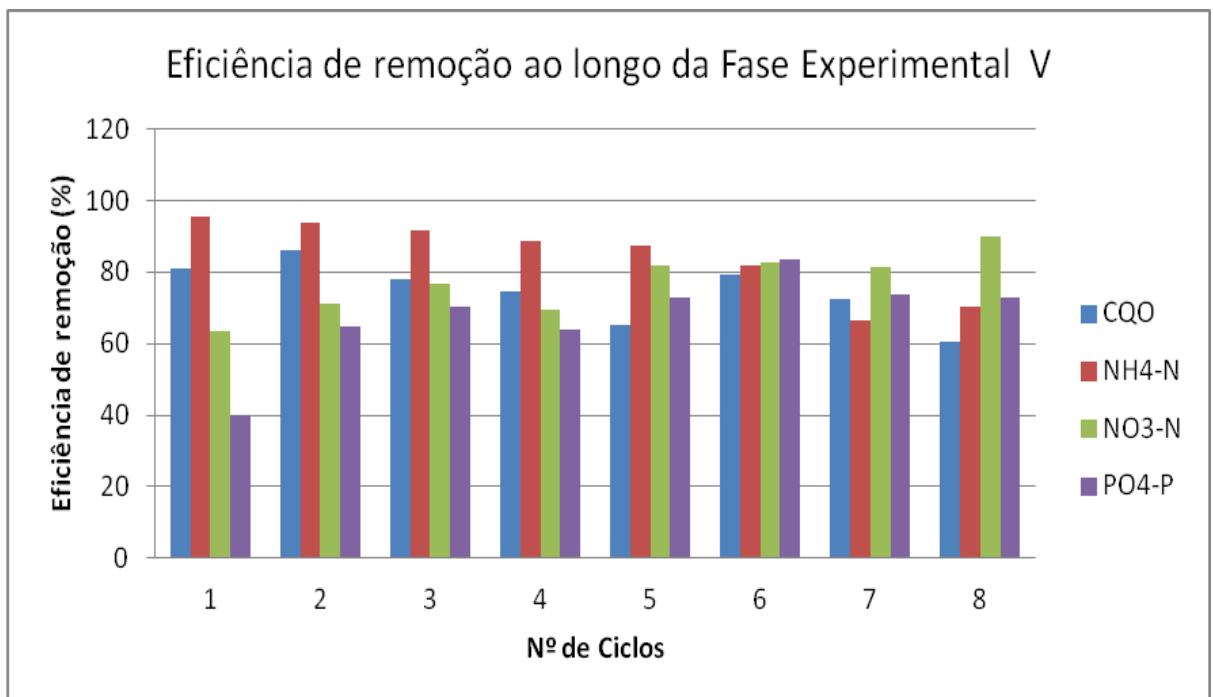


Figura 2. Gráfico referente as eficiências de remoção ao longo da Fase Experimental V