

AVALIAÇÃO DA RETENÇÃO DE METAIS PESADOS DE ESCORRÊNCIAS RODOVIÁRIAS POR FILTRAÇÃO ADSORPTIVA

Paulo J. RAMÍSIO ⁽¹⁾; José M. P. VIEIRA ⁽²⁾

RESUMO

A degradação da qualidade de solos e águas subterrâneas causada por escorrências rodoviárias constitui um assunto de crescente preocupação e de interesse para a realização, a nível internacional, de variados programas de investigação e desenvolvimento.

Um grande número de metais pesados e micropoluentes orgânicos aparecem associados ao tráfego automóvel. Cu, Pb, Zn e Cd – às vezes também Ni e Cr – são considerados os metais pesados mais importantes associadas, quer a fontes móveis, quer estacionárias, podendo estes metais aparecer na forma dissolvida ou ligados a partículas.

No presente trabalho descrevem-se alguns aspectos de um projecto de investigação realizado com o objectivo de avaliar a eficiência de meios porosos na retenção de metais pesados provenientes de escorrências rodoviárias, usando, para tal, um meio filtrante constituído por materiais correntes e com propriedades conhecidas: areia e caulinite. Os parâmetros de controlo para a experiência foram: pH, condutividade, temperatura, Zn, Cu, Pb, caudal e carga hidráulica.

Os resultados preliminares mostram que o Zn é o metal com maior mobilidade. Com as taxas de aplicação consideradas, as eficiências de retenção diminuíram para valores inferiores a 50% num período de 15, 70 e 110 dias, para os três diferentes meios filtrantes considerados. Para o Cu e Pb, e depois de um período experimental de 260 dias, as eficiências de retenção registadas são superiores a 70% e 40% para o meio filtrante de areia, respectivamente, e superiores a 90% para os meios filtrantes de areia e caulinite.

Palavras chave: metais pesados, escorrências rodoviárias, meios filtrantes.

¹ Mestre em Eng. Civil, Assistente, Universidade do Minho, Depto. Eng. Civil, Braga, Portugal

² Doutor em Eng. Civil, Professor Catedrático, Universidade do Minho, Depto. Eng. Civil, Braga, Portugal

1 – INTRODUÇÃO

Ao contrário dos compostos orgânicos ou xenobióticos, os compostos metálicos não são degradados no meio ambiente. Como consequência, os metais pesados podem gerar impactos agudos, caracterizados pela concentração ou actividade, ou crónicos, caracterizados pela acumulação de massa.

Quando são usadas lagoas de infiltração as partículas são retidas pelas camadas inferiores da lagoa, mas os metais pesados dissolvidos podem contaminar os aquíferos (Barbosa, 1999). Mesmo em lagoas impermeabilizadas, onde as partículas sedimentam, as partículas de pequenas dimensões e os metais pesados dissolvidos podem contribuir para a contaminação das águas subterrâneas.

Entre as várias soluções propostas por diferentes autores para o controlo de escorrências de auto-estradas merecem especial destaque os métodos de infiltração ou detenção e valas revestidas (Sansalone, 1996).

Em sistemas de infiltração, os principais processos de imobilização de metais e nutrientes são a complexação e a precipitação (Farm, 2002).

Para o desenvolvimento de uma estratégia de imobilização dos metais pesados é importante a caracterização do fraccionamento dos metais pesados em escorrências de pavimentos rodoviários (Sansalone, 1996). Outra razão para o conhecimento do fraccionamento é que os metais pesados têm maior impacto no meio ambiente e na saúde humana na forma dissolvida.

Estudos de caracterização de escorrências de auto-estradas têm mostrado que Zn, Cd, Ni e Cu se encontram predominantemente na forma dissolvida, o Pb e Cr igualmente distribuídos entre as duas formas, enquanto o Fe e Al estão predominantemente ligado a partículas (Hvitved-Jacobsen, 2005; Sansalone, 1996).

O desenvolvimento de uma técnica “in-situ” para retenção de metais pesados, aplicando materiais de construção correntes, com pequena variabilidade das suas características, pode contribuir para a redução da poluição de metais pesados de escorrências rodoviárias. A fracção dissolvida pode ser imobilizados através da sorção, e a fracção particulada através dos mecanismos de filtração (Scheidegger and Sparks, 1996).

No presente trabalho reportam-se os resultados obtidos num trabalho experimental, desenvolvido com o objectivo de avaliar a eficiência, os processos e os fenómenos associados à retenção de metais pesados, num filtro com areia e caulinite como meio filtrante.

A instalação experimental foi constituída por três colunas cilíndricas iguais com um diâmetro interno de 172 mm. Em cada coluna, foram previstos diferentes meios filtrantes, cada um dos quais com 700 mm de altura: areia na coluna C1; 10% de caulinite e 90% de areia na coluna C2; 20% de caulinite e 80% de areia na coluna C3. Para protecção do meio filtrante foi prevista uma camada de 100 mm de areia, na parte superior e inferior do meio filtrante. A composição do meio filtrante foi definida com base na condutividade hidráulica obtida em estudos experimentais preliminares

Os parâmetros de controlo para as experiências foram o pH, condutividade, temperatura, Zn, Cu, Pb, caudal e carga hidráulica.

2 – METODOLOGIA EXPERIMENTAL

2.1 – Instalação Experimental

A instalação experimental foi materializada com recurso a dois reservatórios e três colunas cilíndricas. O esquema da instalação é representado na Figura 1.

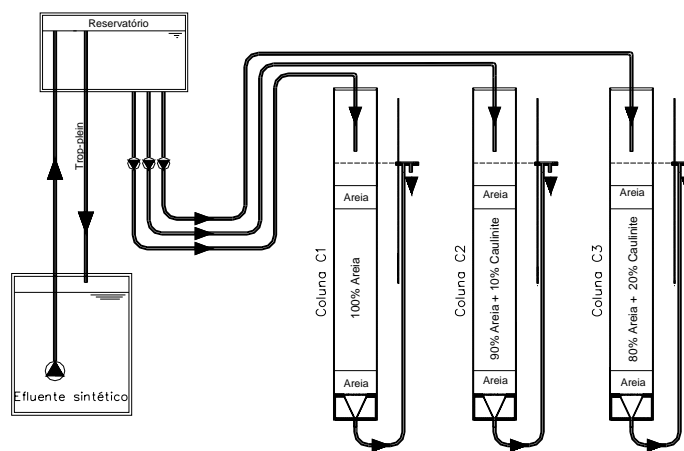


Fig. 1 – Representação esquemática da instalação experimental

Os suportes inferiores das colunas foram construídos de modo a permitir um movimento deslizante do meio filtrante no fim do período experimental. A carga hidráulica a jusante foi mantida constante através de um descarregador, permitindo assim uma fácil leitura da perda de carga no meio filtrante. (Figura 2).

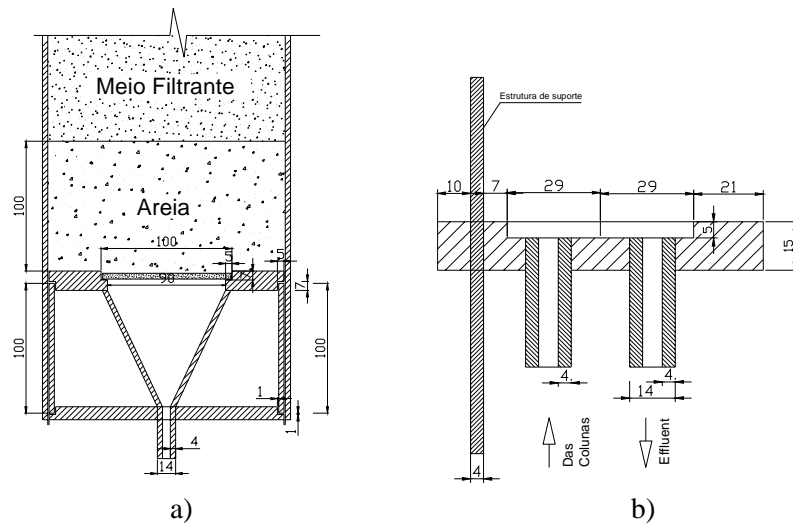


Fig. 2 – Pormenores das colunas (medidas em mm): a) Suporte inferior; b) Descarregador

Na Tabela 1 são apresentados os detalhes dos materiais usados no meio filtrante, para cada uma das colunas.

Tabela 1 – Peso do material filtrante (g)

Camada	Coluna C1	Coluna C2		Coluna C3	
	Areia	Areia	Caulinite	Areia	Caulinite
Camada superior	3,522.4	3,522.4		3,522.4	-
Meio filtrante	24,705.8	22,235.2	2,4705.8	19,764.	4,9411.7
Camada inferior	3,522.4	3,522.4		3,522.4	-
Total	31,750.6	31,750.6		31,750.6	

Caulinite

Nas Tabelas 2 e 3 são apresentadas a composição química da caulinite utilizada e os resultados da análise granulométrica à caulinite.

Tabela 2 – Composição química da caulinite (Fluorescência de Raio X)

Composição	(%)
SiO ₂	48.1
Al ₂ O ₃	35.5
K ₂ O	2.0
Fe ₂ O ₃	1.7
MgO	0.3
Na ₂ O	0.2
TiO ₂	0.2
CaO	0.13
Perdas na ignição	12.0

Tabela 3 – Análise granulométrica da caulinite (serigraph)

Partículas	(%)
< 30 μm	98 \pm 1
< 10 μm	73 \pm 3
< 5 μm	50 \pm 4
< 2 μm	30 \pm 4

Os minerais argilosos têm grande superfície específica. A caulinite apresenta valores típicos de 15 a 50 m²/g, os quais são tipicamente inferiores aos característicos da montmorilonite (150 a 800 m²/g). A capacidade de troca catiónica (CTC) é definida como o máximo de cátions que um mineral argiloso pode trocar, sendo os valores deste parâmetro apresentados na Tabela 4, para alguns minerais. (Gomes, 1986)

Tabela 4 – CTC típicas de minerais argilosos (Gomes, 1986)

Mineral	meq/100g
Caulinite	3-15
Haloisite 2H ₂ O	10-40
Illite	10-50
Clorite	10-50
Vermiculite	100-200
Montmorilonite	80-200

Areia

As análises da areia usada na camada superior, meio filtrante e camada inferior, indicaram a seguinte composição mineralógica: 83% Quartzo; 13% Feldspato; 4% Mica; Caulinite: 0%.

A distribuição granulométrica desta areia é apresentada na Figura 3.

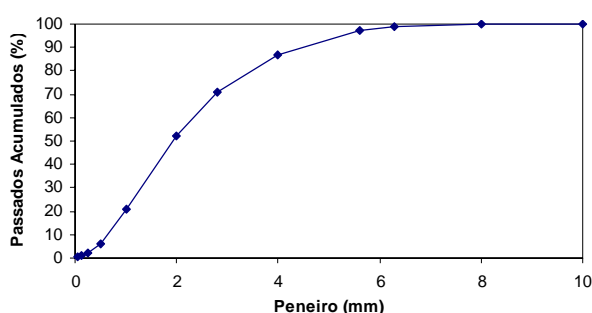


Fig. 3 – Distribuição granulométrica da areia

Efluente sintético

As colunas foram alimentadas, individualmente, com um efluente sintético representativo da contribuição de metais pesados de escoamentos rodoviários. Este efluente foi preparado com base na diluição de Acetato de Zinco ((CH₃COO)₂Zn × 2H₂O), Acetato de Cobre ((OOCCH₃)₂Cu × H₂O) e Acetato de

Chumbo ($(CH_3COO)_2Pb \times 3H_2O$). A solubilidade máxima destes compostos, a 20°C, é de: 430 g/L, 72 g/L e 410 g/L, respectivamente.

2.2 – Condições de Operação

A cada coluna foi aplicado um caudal constante de 10 L/d de efluente sintético com a seguinte concentração de metais: 8.0 mg Zn /L, 1.0 mg Cu /L, 0.1 mg Pb /L. Depois da redução significativa da retenção do Zn (ocorrido no dia 156), as concentrações de Cu e Pb foram duplicadas.

A taxa de aplicação hidráulica foi de 0.43 m/d (157 m/ano).

A concentração do Carbono Orgânico Total (COT) relacionada com o acetato, na concentração inicial, foi de 6.72 mg C/L, com a seguinte contribuição: Zn-5.870 mg C/L (87.38 %); Cu-0.7553 mg C/L (11.24 %) e Pb-0.09266 mg C/L (1.38 %).

Devido ao longo período experimental, possíveis contaminações do efluente sintético por deposição atmosférica de pequenas partículas presentes no laboratório, crescimento biológico e/ou outros fenómenos que pudessem ser responsáveis pela alteração da concentração inicial de metais pesados dissolvidos no efluente (p.e. biosorção, precipitação, etc...), para além das análises ao efluente sintético preparado foi analisado o influente às colunas. Na Figura 4 são apresentados os resultados obtidos no período experimental.

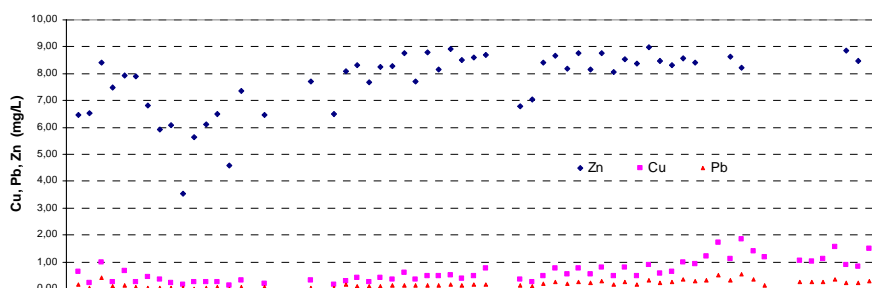


Fig. 4 – Concentração de metais pesados no efluente sintético e na alimentação das colunas

A eficiência de retenção de metais pesados, em cada coluna, foi calculada com base nas concentrações dos metais pesados dissolvidos das amostras do efluente na entrada e na saída das colunas.

As análises foram efectuadas com base em metodologias normalizadas (AFNOR, 1997). Todo o material de vidro em contacto com as amostras foi lavado com ácido nítrico e água desionizada.

Imediatamente após a colheita das amostras, foram medidos os parâmetros físico-químicos (pH, condutividade e temperatura) e medida a carga hidráulica. As amostras foram posteriormente filtradas numa membrana com uma porosidade de 0.45 μm , de modo a quantificar a fracção dissolvida dos metais pesados, e acidificadas a pH inferior a 2 com HNO_3 . Todas as amostras foram depois armazenadas a 4°C. O Pb foi analisado por Espectrometria de Absorção Atómica em Câmara de Grafite (GFAAS), enquanto o Zn foi analisado por Espectrometria de Emissão Ató-

mica de Plasma Indutivo (ICP-AES). O Cu foi analisado por GFAAS ou ICP. Os limites de detecção foram de 0.001 mg/L (GFAAS) e 0.01 mg/L (ICP-AES) para o Cu, 0.002 mg/L (GFAAS) para o Pb, 0.01 mg/L (ICP-AES) para o Zn.

3 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

Durante o funcionamento da instalação experimental foram recolhidas amostras do efluente sintético, no reservatório de alimentação e na saída das colunas. Na Tabela 5 são apresentados os valores mínimos, máximos e médios obtidos para temperatura, condutividade e pH.

Tabela 5 – Resultados Físico-químicos

Local	Temperatura (°C)			Condutividade (μS)			pH		
	Min	Max	Av	Min	Max	Av	Min	Max	Av
Reservatório	16.4	25.8	21.3	90	132	102	6.93	7.85	7.5
Efluente de C1	16.0	25.8	22.5	80	123	97	6.99	7.81	7.5
Efluente de C2	16.2	25.6	22.5	77	115	93	7.11	7.90	7.6
Efluente de C3	16.2	25.7	22.5	84	109	93	7.08	8.01	7.5

A Figura 5 apresenta uma observação em microscópio electrónico à membrana de filtração utilizada, de modo a avaliar a retenção de metais pesados associados a partículas e os microrganismos presentes no efluente sintético. Verificou-se que os metais pesados associados a partículas retidos na membrana filtrante da alimentação das colunas foram superiores aos presentes no efluente das mesmas. A presença de Pb ocorreu preferencialmente em pequenas partículas esféricas isoladas (Figura 5a) enquanto o Cobre e Zinco apareciam normalmente juntos e com uma distribuição espacial mais homogénea (Figura 5b).

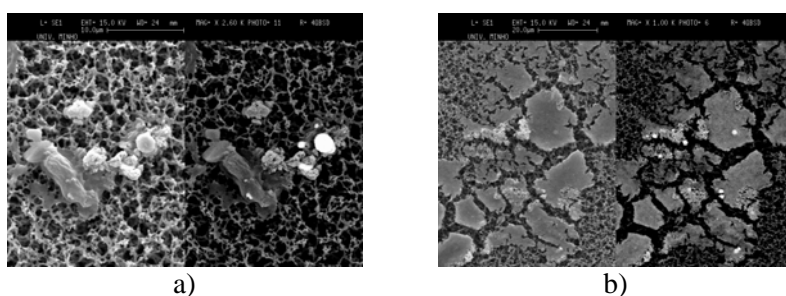


Fig. 5 – Metais pesados associados a partículas

O resultado da observação do biofilme formado no reservatório superior e retido na membrana filtrante é apresentado na Figura 6.

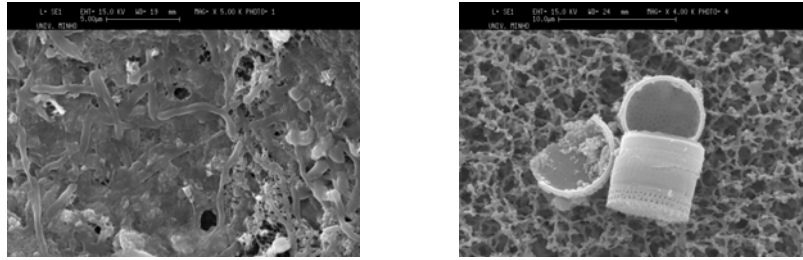
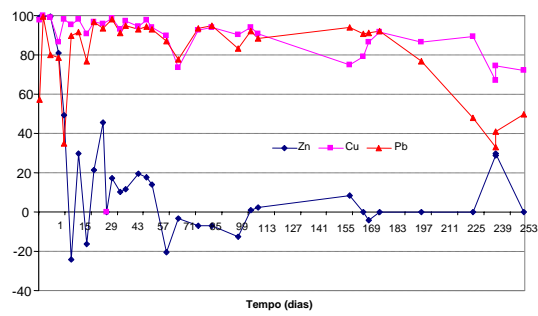
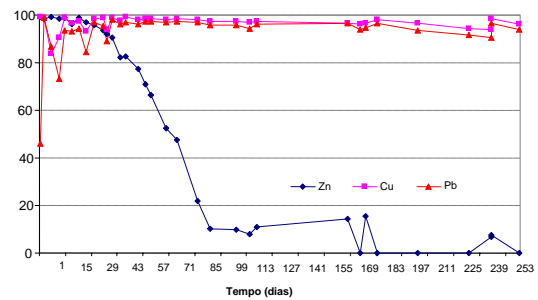


Fig. 6 – Biofilme e microorganismos no efluente

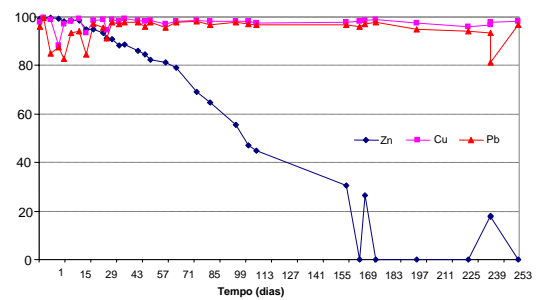
As eficiências de retenção dos metais pesados estudados são apresentadas na Figura 7.



a) Coluna 1



b) Coluna 2



c) Coluna 3

Fig. 7 – Eficiências de retenção de metais pesados

Os resultados preliminares mostram que o Zn é o metal com a maior mobilidade, com eficiências de retenção a diminuírem para valores inferiores a 50% em períodos de 15, 70 e 110 dias, para as colunas 1, 2 e 3, respectivamente.

Para o Cu e Pb, e depois de 260 dias de experiência, as eficiências de retenção obtidas foram superiores a 70% e 40%, respectivamente, na Coluna 1, e superiores a 90% nas colunas com meio filtrante de areia e caulinite.

As diferentes eficiências de retenção do Zn observados nas três colunas sugerem uma relação directa com as características do meio filtrante, uma vez que a variação temporal da eficiência de retenção na Coluna 2, com 10% de caulinite, foi praticamente o dobro da verificada na Coluna 3, com 20% de caulinite no meio filtrante. Embora outros processos possam ocorrer, estes resultados indicam que a CTC é relevante e portanto a sorção pode ser o fenómeno predominante.

As eficiências de retenção de Cu e Pb são altas, mesmo para a coluna com o meio filtrante de areia. As eficiências não são tão dependentes dos materiais do meio filtrante, o que pode indicar que a complexação superficial e a precipitação podem ter um papel mais importante do que na retenção de Zn.

No fim da experiência, o meio filtrante será removido e separado em seis camadas. Amostras representativas de cada camada serão pesadas e submetida a desorção química. Os resultados da desorção química com as eficiências de retenção registadas, permitirão uma estimativa mais exacta dos fenómenos e processos envolvidos assim como estimar a fracção de metais pesados que pode ser desorbido e, deste modo, contaminar as águas subterrâneas.

4 - CONCLUSÕES

Os resultados obtidos neste trabalho de investigação são encorajadores para o desenvolvimento de uma solução técnica que permita a retenção de metais pesado provenientes de escorrências rodoviárias e assim contribuir para a protecção de águas subterrâneas.

Embora trabalhos e estudos laboratoriais suplementares possam ainda ser efectuados, os resultados obtidos deverão ser sempre validados por dados obtidos em instalações piloto "in-situ", uma vez que as características específicas de cada local (pluviometria, temperatura, crescimento biológico, fraccionamento dos metais pesados nas escorrências, etc.) desempenham um papel importante nos processos envolvidos em filtração adsorptiva.

O trabalho experimental aqui descrito encontra-se ainda a decorrer e os resultados analíticos já obtidos estão em fase avançada de avaliação, no sentido de se poder definir parâmetros para a concepção de uma instalação experimental à escala real.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Barbosa A.E. (1999) Highway runoff pollution and design of infiltration ponds for pollutant retention in semi-arid climates, Ph.D. thesis, Aalborg University., Aalborg, 52 pp.

Farm C. (2002) Metal sorption to natural filter substrates for storm water treatment - column studies. *The Science of the Total Environment*, 298:17-24.

Gomes C.F. (1986) *Argilas - O que são e para que servem*. Fundação Caloust Gulbenkian.

Hvitved-Jacobsen T., Vollertsen J. (2005) *Urban Storm Drainage Pollution - Concepts and Engineering*, Ph.D. Course: Process Engineering of Urban and Highway Runoff, Aalborg.

Sansalone J.J. (1999) Adsorptive infiltration of metals in urban drainage - media characteristics. *The Science of the Total Environment*, 253: 179-188.

Sansalone J.J. et al. (1996) Fractionation of heavy metals in pavement runoff. *The Science of the Total Environment*, 189/190: 371-378.

Scheidegger A.M., Sparks D.L. (1996) A critical assessment of sorption-desorption mechanisms at the soil water interface. *Soil Science*, 161: 813-831.